N° D'ORDRE : 4.

THÈSE

PRÉSENTÉE

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Marie COLOMB.

Contribution à la chimie des oléfines mono et bicycliques.

Soutenue le 16 juillet 1945 devant la Commission d'examen.

MM. H. Weiss, *Président.*

Truffault, A. Maillard } *Examinateurs.*

PARIS
IMPRIMERIE NATIONALE
—
1946

N° D'ORDRE : 4.

THÈSE

PRÉSENTÉE

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Marie COLOMB.

Contribution à la chimie des oléfines mono et bicycliques

Soutenue le 16 juillet 1945 devant la Commission d'examen

MM. H. WEISS, *Président.*

TRUFFAULT
A. MAILLARD } *Examinateurs.*

PARIS
IMPRIMERIE NATIONALE

1946

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG.

Doyen..... M. A. DANJON, *Professeur d'astronomie.*

Doyen honoraire..... M. E. BATAILLON

Professeurs honoraires .....

E. CHATTON.
E. ESCLANGON.
M. FRECHET.
H. GAULT.
M. GIGNOUX.
L. HACKSPILL.
E. DE MARGERIE.
G. RIBAUD.
E. THIRY.
E. TOPSENT.
G. VALIRON.
H. VILLAT.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

PROFESSEURS.

H. OLIVIER ..... Physique générale.
E. TERROINE..... Physiologie générale.
J. DE LAPPARENT. Minéralogie et pétrographie.
G. CERF..... Analyse supérieure.
G. DUBOIS..... Géologie et paléontologie.
P. DE BAUCHAMPS. Zoologie et anatomie comparée.
L. BOUNOURE..... Biologie générale.
H. ROMANN..... Chimie générale et chimie physique.
G. FOEX..... Physique expérimentale.
A. KIRMANN..... Chimie organique.
H. WEISS..... Physico-chimie des hydrocarbures.
L. NEEL..... Physique générale.
G. HUGEL..... Chimie du pétrole.
R. HOCART..... Minéralogie.
A. ROUSSEL..... Calcul différentiel et intégral, et théorie des fonctions.
J. MARESQUELLE.. Biologie végétale.
Ch. EHRESMANN.. Topologie.
R. BONNET..... Physique et chimie biologique.
A. CHRETIEN..... Chimie minérale.
H. FORESTIER.... Chimie.
Ch. SADRON..... Physique générale.
S. YVON..... Physique mathématique.
N..... Mécanique rationnelle.
N..... Chimie générale.
N..... Physique du globe.

MAÎTRES DE CONFÉRENCES.

J. ROT ..... Physique du globe.
Ph. L'HÉRITIER... Zoologie.
L. CAGNIARD..... Physique du globe.
A. HÉE..... Botanique.
E. WOLFF..... Biologie générale.
Cl. CHABAUTY..... Mathématiques générales.
A. LICHNEROWICZ. Mathématiques.
N..... Chimie appliquée.
L. BOISSELET..... Chimie du pétrole.

Secrétaire..... M. E. MARANDON.

A mes parents.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543528_0029

A mon maître,

M. Paul CAGNIANT.

Chef de travaux à l'École nationale du Pétrole.

Hommage respectueux.

CONTRIBUTION À LA CHIMIE DES OLÉFINES MONO ET BICYCLIQUES

par M^lle^ COLOMB.

INTRODUCTION.

Les recherches de laboratoire du présent travail ont été effectuées au Laboratoire de Chimie organique de l'École nationale supérieure du Pétrole de Strasbourg repliée à Clermont-Ferrand, sous la direction de M. P. CAGNIANT, chargé de cours et chef de laboratoire.

Étant donné les circonstances exceptionnelles provoquées par l'occupation et la guerre, j'ai éprouvé de grandes difficultés pour mener à bien mes recherches, tant au point de vue des produits et solvants difficiles à se procurer, qu'au point de vue des conditions de travail.

Je remercie plus particulièrement mon Maître de son aide et de ses conseils prodigués tout au cours de mon travail.

Je remercie également M. le Professeur H. WEISS, professeur à la Faculté des Sciences et Directeur de l'École du Pétrole qui a bien voulu accepter la présidence du jury de ma thèse, ainsi que MM. MAILLARD et TRUFFAULT, membres de ce jury.

Mes remerciements vont aussi au Centre national de la Recherche scientifique et au Centre d'Études et de Recherches des carburants et lubrifiants de remplacement pour l'aide matérielle qu'ils m'ont accordée.

I

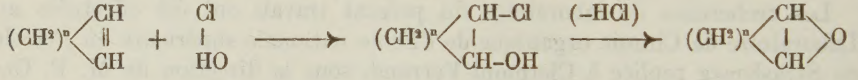
PARTIE THÉORIQUE.

1° CONDENSATION DES CYCLÈNES.

On sait le grand nombre de réactions d'addition des hydrocarbures éthyléniques acycliques et le grand intérêt que présente leur étude en chimie organique, théorique et préparative.

Les oléfines cycliques, mono et polycycliques surtout, ont été beaucoup moins étudiées, quoique l'intérêt de telles recherches soit tout aussi important qu'en série acyclique.

Un certain nombre de réactions des oléfines monocycliques est connu, qui leur confère une grande analogie de réactivité avec les oléfines acycliques. Ainsi l'action de l'acide hypochloreux sur les cyclènes conduit à des hydroxy.-1-chlor.-2-cyclanes (α-chlorocyclanols) qui, par action d'un alcali,

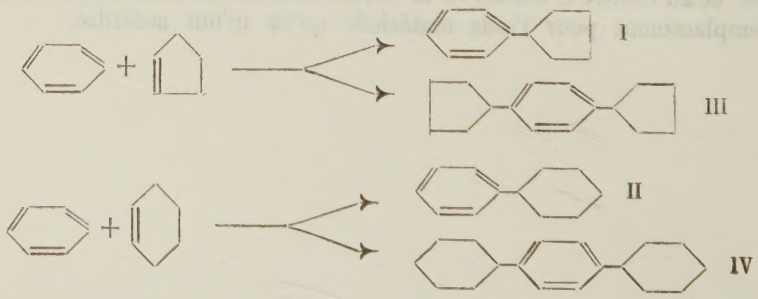


conduisent à des oxydes de cyclènes analogues comme propriétés aux oxydes d'éthylènes de la série acyclique. De même l'acide perbenzoïque donne de tels oxydes cycléniques.

A. Action des hydrocarbures aromatiques.

On a étudié aussi l'action des hydrocarbures aromatiques sur les cyclènes, en présence de chlorure d'aluminium comme catalyseur ou encore d'acide sulfurique concentré [Bodroux en particulier] (1).

« L'arylation », par exemple, du cyclopentène et du cyclohexène donne, avec de bons rendements, respectivement le phénylcyclopentane (I) et le phénylcyclohexane (II) ainsi que le dicyclopentylbenzène (III) et le dicyclohexylbenzène (IV).



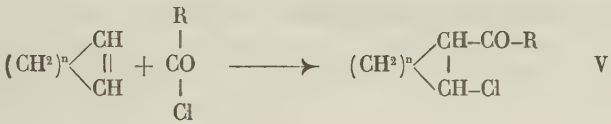
et même un peu de dérivés plus substitués encore : tricyclanylbenzènes et polycyclanylbenzènes.

On obtient, dans cette réaction d'arylation des oléfines monocycliques peu de dérivés de polymérisation de l'oléfine, sous l'action du catalyseur, sauf s'il y a encombrement du noyau aromatique, comme par exemple, quand on traite les hydrocarbures avec des radicaux ramifiés (tertiobutylés), etc. En effet, le tertiobutylbenzène se condense très mal avec le cyclopentène, il y a, en outre, formation d'un peu de dérivés de polymérisation.

B. Action des chlorures d'acides gras.

Une autre réaction de condensation, intéressante et très importante, est celle des chlorures d'acides gras sur les oléfines monocycliques, réaction découverte par Darzens (2) : on obtient un acyl-1-chlor-2-cyclane (V).

Le cyclohexène traité par le chlorure d'acétyle en solution sulfocarbonique en présence de chlorure stannique [Darzens] (2) ou de chlorure d'aluminium [travaux de Zélinsky (3) et recherches intéressantes de Nenitzescu et de ses collaborateurs (4)] ou encore sans solvant et en présence de chlorure stannique [Colonge et ses collaborateurs (5)]

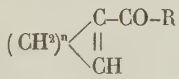


V

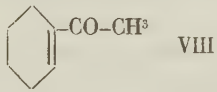
donne l'acétyl-1-chlor-2-cyclohexane (VI).

VI

Les acyl-chlorcyclanes traités par la diméthylaniline perdent une molécule d'acide chlorhydrique pour donner des Δ^1-acylcyclènes (VII),



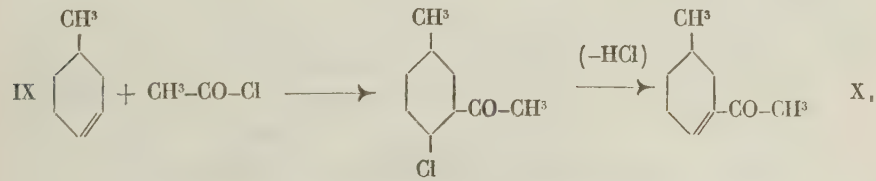
VII



VIII

le corps VI conduit au dérivé VIII : Δ^1-acétylcyclohexène.

Si on part des alcoylcyclènes, des recherches récentes de Mousseron (6) et ses collaborateurs ont mis en évidence la position du radical acylé par rapport à l'alcoylé du cycle; ainsi l'acétylation du méthyl-3-cyclohexène (IX) conduit à l'acétyl-3-méthyl-1-cyclohexène (X) :



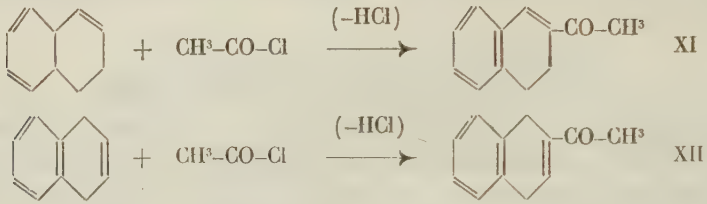
X,

l'acylé se mettant le plus près possible de l'alcoylé.

A la fin de l'année 1944, Mousseron et Nguyen-Phuoc-Du (7) ont

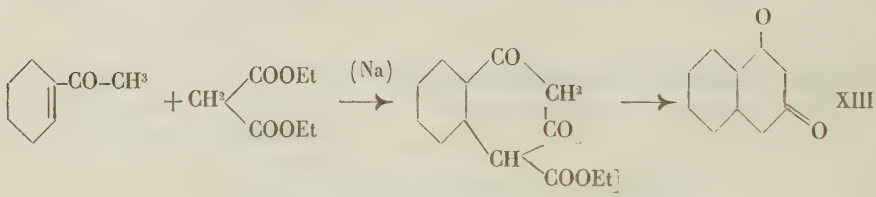
publié une note sur l'acétylation de quelques oléfines bicycliques telles que les Δ^1 et Δ^2 dihydronaphtalines, que j'étais en train d'étudier.

Les auteurs ont obtenu, avec de mauvais rendements, des cétones éthyléniques (XI) et (XII) dont ils ont déterminé la constitution par oxydation à l'hypochlorite alcalin [méthode de EINHORN] (8).



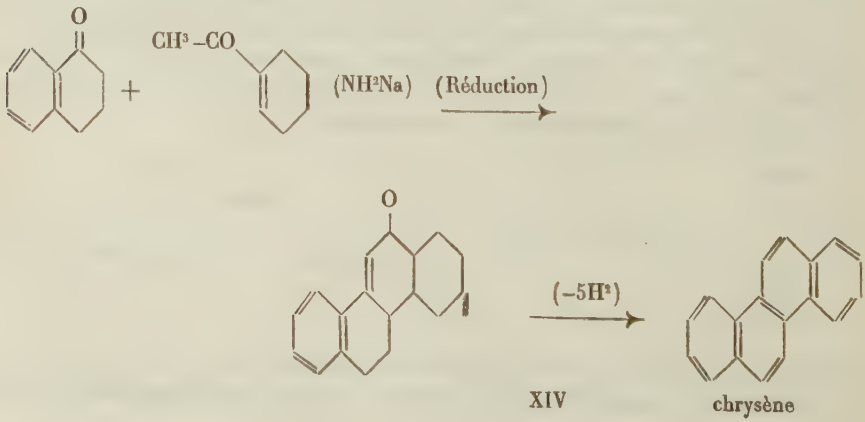
Les réactions de condensation des acylcyclènes obtenus ci-dessus sont importantes car elles permettent d'édifier des squelettes polycycliques dont certains sont apparentés aux stérols.

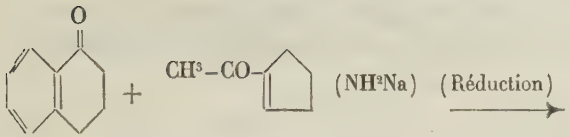
Ainsi G. A. R. KON (9) condensant l'acétylcyclohexène avec le malonate d'éthyle sodé, obtient après traitements le dicéto-1-3-décahydronaphtalène (XIII).

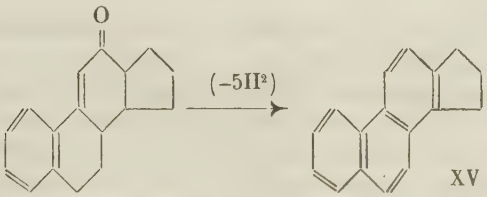


ROBINSON (10), par condensation de l'acétylcyclohexène avec l'α-tétralone en présence d'amidure de sodium, aboutit à une cétone tétracyclique dérivée du chrysène (XIV).

La même réaction avec l'acétylcyclopentène le conduit, après réduction et déshydrogénation au sélénium, au cyclo-penténo-1-2-phénanthrène (XV).







2° ÉTUDE DES CYCLÈNES.

Dans mon travail, j'ai étudié la condensation des cyclènes mono et bicycliques alcoylés ou non avec, soit les hydrocarbures aromatiques (benzène), soit les chlorures d'acides (chlorure d'acétyle) sous l'action d'un catalyseur, type chlorure d'aluminium.

A. Dérivés monocycliques.

a. *Obtention des alcoyl-cyclopentènes.*

Comme cyclènes monocycliques, j'ai étudié les Δ^2-alcoyl-cyclopentènes facilement accessibles à partir du cyclopentadiène. (Obtenu lui-même par dépolymérisation du dicyclopentadiène fourni par la Société des Mines de Béthune).

La fixation d'une molécule d'acide chlorhydrique gazeux donne le Δ^2-chlorcyclopentène très réactif, que l'action d'un organo-magnésien mixte [méthode de von Braun (11)],

convertit en Δ^2-alcoyl-cyclopentène. Par cette réaction, j'ai préparé les Δ^2-alcoyls-cyclopentènes suivants : Δ^2-éthyl, butyl, isoamyl, hexyl, heptyl, isooctyl, octyl et décylcyplopentène dont quelques-uns avaient été préparés par Von Braun et par d'autres auteurs (12).

b. *Condensation des cyclopentènes substitués avec le benzène.*

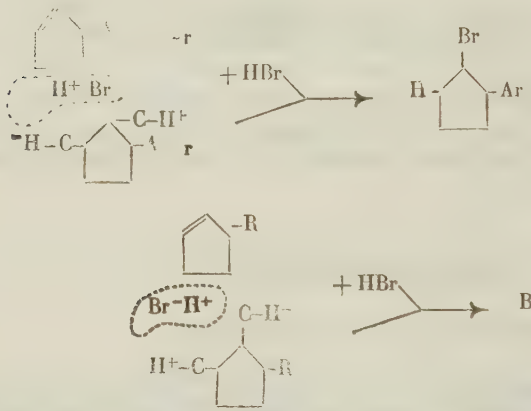
La condensation de ces hydrocarbures avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium donne des dérivés d'arylation et de polymérisation,

alors qu'avec le cyclopentène on n'obtenait que des dérivés d'arylation. Plus le radical R est long, plus la proportion de polymères est grande.

XVI

A partir de R = hexyl on n'a pratiquement plus de dérivés d'arylation; d'ailleurs la présence d'un alcoyl en Δ^2 semble sensibiliser considérablement la double liaison vis-à-vis de la polymérisation.

Von Braun a démontré le fait suivant: l'addition d'acide bromhydrique sec sur un Δ^2-cyclopentène substitué est différente suivant que le substituant est un radical alcoylé ou arylé. Il interprète ces faits par un changement de signe du dipôle d'activation qui constitue la forme réactive de la double liaison éthylénique.



Avec un substituant arylé, la fixation d'acide bromhydrique donne un aryl-1-bromo-2-cyclopentane; avec un substituant alcoylé on obtient un alcoyl-1-bromo-3-cyclopentane.

Dans ce dernier cas, la règle de Markovnitoff est indirectement mise en échec (le brome se fixe le plus loin possible du carbone le plus substitué).

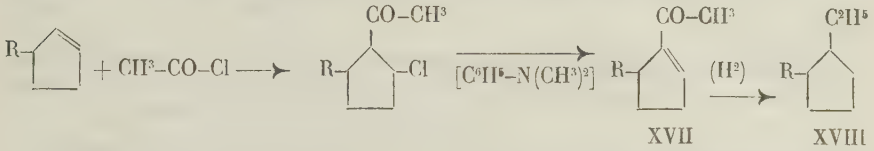
Par analogie avec ces résultats, la fixation du benzène sur la double liaison d'un Δ^2-alcoyl-cyclopentène doit donner des phényl-cyclopentanes alcoylés de formule générale (XVI).

Ces faits ont d'ailleurs été confirmés par la synthèse du phényl-éthyl-3-cyclopentane ($R = C^2H^5$) dont les propriétés sont identiques à celles du carbure obtenu par arylation. Cependant le mécanisme de telles réactions d'arylation, où intervient un catalyseur, et le fait des isomérisations produites par celui-ci, me conduisent à prévoir la formation de tous les hydrocarbures possibles.

c. *Condensation avec le chlorure d'acétyle.*

La condensation des Δ^2-alcoyl-cyclopentènes avec le chlorure d'acétyle en présence de chlorure stannique comme catalyseur (méthode Darzens)

et de peu de solvant conduit à des acyl-alcoylcyclopentènes (après déchlorhydration à la diméthylaniline) de formule générale (XVII).



XVII XVIII

La constitution de telles cétones (XVII) peut être établie par leur oxydation ménagée en acides alcoyl-2-$\Delta^{1\text{-}5}$-cyclopentène-carbonique-1 dont la

réduction conduit aux acides alcoyl-2-cyclopentane-carbonique-1, faciles à identifier. Malheureusement, le peu de produits obtenus ne m'a pas permis d'effectuer ces réactions.

Ces résultats correspondent bien à ceux publiés par Mousseron sur l'acylation des méthyl-cyclohexènes (déjà cité).

Comme pour l'arylation, plus la longueur du radical R augmente, moins réactive est l'oléfine et moins bon est le rendement en acyl; à partir de $R = C^4H^9$ on obtient de grandes quantités de résine.

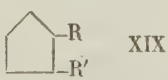
On récupère aussi une portion de plus en plus considérable du corps de départ n'ayant pas réagi, et cela à mesure que le poids moléculaire augmente.

Les cétones (XVII) pour les premiers termes ont une odeur agréable, rappelant celle de la menthe et à mesure que le poids moléculaire croît, cette odeur diminue.

Elles donnent facilement des semi-carbazones jusqu'à $R = C^7H^{15}$. Probablement, par suite d'un phénomène d'empêchement stérique au-dessus de C^7, on n'en obtient plus; ainsi je n'ai pu préparer les semi-carbazones des isooctyl et décyl-acétyl-cyclopentènes.

La réduction de Clemmensen, suivie d'hydrogénation catalytique sous pression à 80°, ou à température ordinaire avec platine, m'a conduit à quelques alcoyl-1-éthyl-2-cyclopentanes de formule générale (XVIII).

Par ce processus, j'espérais pouvoir obtenir facilement des dialcoyl-1-2-cyclopentanes à longue chaîne (XIX) par condensation d'un Δ^2-alcoyl-cyclopenténe à longue chaîne (difficile à obtenir) avec un chlorure d'acide

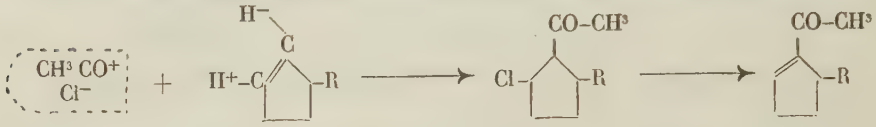


XIX

supérieur (rendement de la condensation à peu près nul) et étudier la viscosité de tels hydrocarbures. La quantité trop importante de dérivés de

polymérisation qui se formaient, m'a empêché de poursuivre cette étude.

On pourra écrire pour l'acylation, d'une façon analogue à l'arylation :



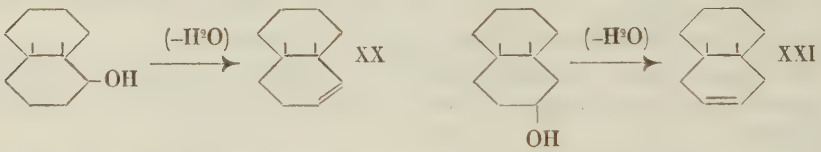
la deshalogénhydratation se faisant sur le carbone le plus substitué.

B. **Dérivés bicycliques.**

Dans la deuxième partie de mon travail, j'ai étudié quelques oléfines bicycliques et leur comportement vis à vis de la réaction de condensation en présence de chlorure, type chlorure d'aluminium.

a. *Préparation des dihydronaphtalènes et des octahydronaphtalènes.*

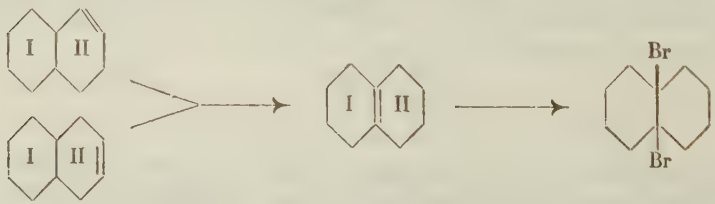
J'ai préparé les Δ^1 et Δ^2-dihydronaphtalènes (dialines) selon les méthodes anciennes de la littérature et les Δ^1 et Δ^2-octahydronaphtalènes (octalines) cis (XX et XXI) par déshydratations des α et β décalols correspondants.



Remarque sur la déshydratation des décalols.

Cette opération effectuée sans précaution (chauffage trop fort ou grand excès d'anhydride) avec l'anhydride phosphorique m'a conduit, en accord d'ailleurs avec plusieurs auteurs (18) à la Δ^{9-10}-octaline ; il s'est produit pendant la réaction une isomérisation de la double liaison à l'intérieur du cycle II par déplacement vers les deux atomes de carbone 9 et 10 les plus substitués. Ce carbure est nettement caractérisé par son dérivé dibromé.

L'octaline α semble d'ailleurs plus facilement isomérisable en Δ^{9-10} que son isomère β.

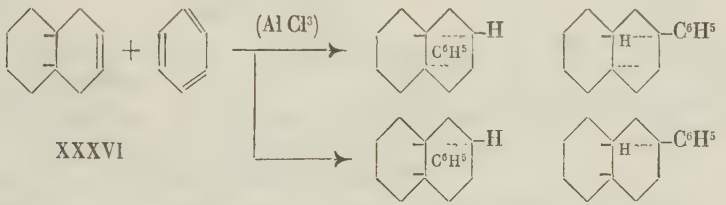


b. *Arylation des dihydronaphtalènes et des octahydronaphtalènes.*

Une partie de mon travail a été consacrée à l'étude des réactions d'arylation des oléfines bicycliques dihydro et octahydronaphtalènes substitués ou non substitués obtenus précédemment.

La condensation avec le benzène, en présence de chlorure d'aluminium, de la cis-Δ^{2-3}-octaline obtenue par déshydratation du cis-β-décalol par le sulfate acide de potassium se fait avec un rendement de 20 % en hydrocarbure $C^{16}H^{22}$ correspondant à une phényldécaline. La déshydrogénation de ce carbure par le platine à 330° donne le phényl-β-naphtalène bien connu, ce qui prouve la fixation du radical phénylé en β.

Mais, étant donné les résultats de Zélinsky (17) relatifs à l'isomérisation sous l'influence du chlorure d'aluminium de la cis décaline en trans décaline, il ne serait pas impossible qu'il se forme dans cette réaction un mélange des quatre stéréoisomères possibles également obtenus par Gysin et Ferrèro par action de la chlordécaline sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium.



XXXVI

N'ayant pas obtenu suffisamment de Δ^1-octaline par déshydratation de l'α décalol cis, je n'ai pas entrepris l'étude de l'arylation de ce corps. D'ailleurs les mauvais rendements de l'arylation de la Δ^2-octaline doivent être dus en partie à une isomérisation en Δ^{9-10}-octaline que l'on récupère et que j'ai identifiée par son dibromure, et en partie à la formation de produits résineux très visqueux, probablement dimères ou trimères que je n'ai pas étudiés.

La condensation de la Δ^{9-10}-octaline avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium n'a pas donné de phényl octaline, probablement en raison de l'encombrement du radical phényl sur un carbone quaternaire.

XXXVIII

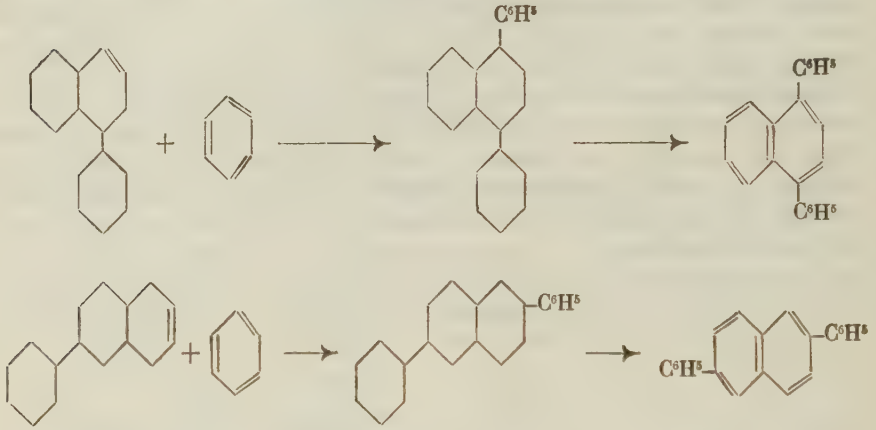
J'ai par contre isolé le dimère de l'octaline sous forme d'un liquide visqueux de constitution non encore complètement élucidée (XXXVIII).

Quant à l'arylation des dialines Δ^1 et Δ^2, elle donne, dans les mêmes

conditions que l'octaline, à côté de produits de polymérisation, en particulier le dimère liquide de VON BRAUN, des produits résineux plus condensés encore: un peu de phényl-2-tétraline à côté de phényl-2-naphtalène venant de la déshydrogénation de la phényl-2-tétraline.

Quant à l'arylation des octalines substituées par des radicaux tertiobutylé et cyclohexylé, elle ne se fait pas et je n'ai obtenu dans les mêmes conditions opératoires que des produits résineux indistillables.

La quantité trop faible de cyclohexyloctalines obtenue m'a empêché de faire la synthèse (après déshydrogénation) des diphényls 1-4 et 1-6-naphtalènes.

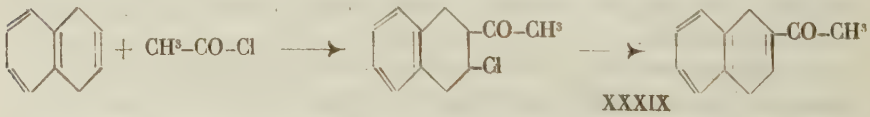


c. *Acylation des dihydronaphtalènes et des octahydronaphtalènes.*

Les réactions d'acylation des oléfines bicycliques ont aussi été étudiées.

L'acylation des dialines a été étudiée par MOUSSERON. J'ai indiqué précédemment la formule proposée par cet auteur pour l'acétyl-1-dialine.

Pour la Δ^2-dialine, la formule proposée est la suivante :



XXXIX

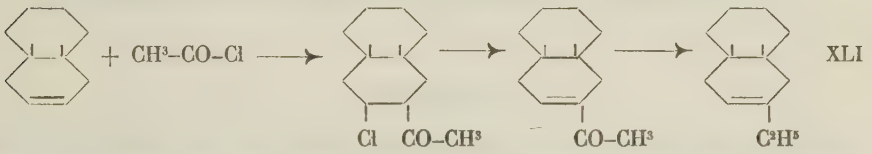
La constitution de telles cétones a été confirmée par oxydation en acides correspondants déjà connus.

XL

Les résultats de mes recherches diffèrent quelque peu de ceux de MOUSSERON (7). Ayant préparé soigneusement les Δ^1 et Δ^2 dihydronaphtalènes je les ai condensés avec le chlorure d'acétyle à froid suivant la tech-

nique de COLONGE. Les cétones obtenues avec un mauvais rendement donnent, à froid, des semi-carbazones dont le point de fusion est le même. Le point de fusion du mélange ne présente pas non plus de dépression. Ces cétones donnent des oximes qui ont même point de fusion; on ne constate pas de différence entre le point de fusion de ces oximes et celui de leur mélange. De ces résultats, je déduis que, étant données les conditions préparatoires (qui ne sont peut-être pas celles de MOUSSERON) et sous l'influence du chlorure stannique comme catalyseur puissant, le Δ^2-dihydronaphtalène s'isomérise facilement en Δ^1-dihydronaphtalène, fait d'ailleurs des plus concevables.

L'acylation des octalines est inconnue, aussi je l'ai étudiée avec soin: avec l'octaline de BORSCHE (20) [mélange de cis et de trans Δ^1 et Δ^2 provenant de la déshalogénhydratation de la chlor-2-décaline par la diméthylaniline] et avec la cis-Δ^2-octaline de LEROUX obtenue par déshydratation au sulfate acide de potassium du cis décalol-2 (F = 105) [dont j'ai précédemment étudié l'arylation].



XLI

Pour identifier cette cétone (acétyl-2-trans-octahydronaphtalène-1-4-5-6-7-8-9-10) je l'ai réduite successivement en éthyl-2-Δ^2-octaline selon CLEMMENSEN, et par hydrogénation sous pression.

en éthyl-2-décaline que j'ai ensuite déshydrogénée par le soufre à 230° en éthyl-2-naphtalène dont le picrate est bien caractérisé.

J'ai essayé de déshydrogéner l'éthyl-octaline mais cette oléfine fixe du soufre sur sa double liaison et on n'obtient pas de produits définis, comme on pouvait d'ailleurs le prévoir, la fixation du soufre sur les doubles liaisons étant bien connue.

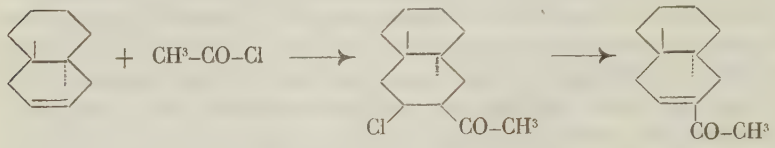
J'ai également condensé quelques autres chlorures d'acide sur cette Δ^2-octaline mais plus le poids moléculaire du chlorure d'acide augmente, plus la condensation se fait avec un rendement faible et production de grande quantité de résines.

D'ailleurs au cours de cette réaction, il doit se former un mélange de cétones cis et trans (que je n'ai pu séparer) provenant de l'isomérisation partielle de l'octaline cis en octaline trans.

Les tertiobutyls et cyclohexyloctalines n'ont donné que des résines indistillables dans les mêmes conditions opératoires.

La transoctaline 2 (F = 75°) se condense avec le chlorure d'acétyle pour

donner une cétone (acétyl-2-trans-octahydronaphtalène-1-2-3-4-5-6-7-8-9-10) donnant une semi-carbazone bien définie,



XLII

dont le point de fusion mélangé avec celle de la cétone XLI présente un abaissement de 15°. Ce qui prouve que dans les conditions opératoires, aucune isomérisation de la cis-octaline-2 en trans-octaline-2 ne s'est produite.

Ces deux cétones ne donnent pas d'oxime (XLI et XLII).

3° ÉTUDE DES NAPHTOLS ET ALCOYLS NAPHTOLS.

a. *Décalols.*

Ceux-ci s'obtiennent par hydrogénation catalytique des naphtols α et β sous pression et température adéquates selon l'excellente méthode de L. PALFRAY (13) avec le nickel de RANEY comme catalyseur.

b. *Alcoyls-naphtols.*

J'ai également étudié l'hydrogénation de quelques dérivés des naphtols: tertiobutylnaphtols et cyclohexylnaphtols, que j'ai obtenu par deux méthodes différentes.

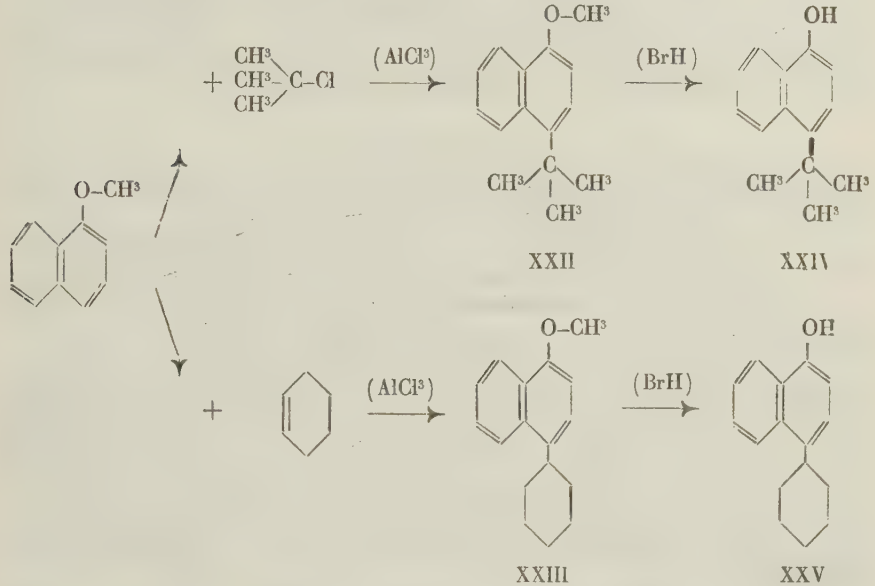
α/ Condensation des naphtols α et β avec les alcools butylique tertiaire ou cyclohexylique en présence d'acide phosphorique concentré (TCHITCHIBABINE) (14) ou en présence de chlorure de zinc fondu (30).

β/ Par condensation des éthers méthyliques des naphtols α et β avec le chlorure de butyle tertiaire et avec le cyclohexène. Les dérivés d'alcoylation sont ensuite facilement déméthylés, par l'acide bromhydrique en milieu acétique, en naphtols correspondants.

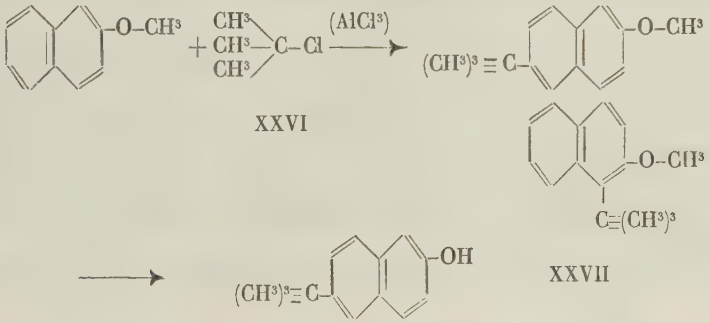
La condensation de l'éther méthylique de l'α naphtol avec le chlorure de butyle tertiaire et le cyclohexène en présence de chlorure d'aluminium m'a donné respectivement les tertiobutyl-4-méthoxy-1-naphtalène (XXII) et cyclohexyl-4-méthoxy-1-naphtalène (XXIII) dont la déméthylation conduit aux tertiobutyl-4-naphtol-1 (XXIV) et cyclohexyl-4-naphtol-1 (XXV).

J'ai fait également un essai de condensation de l'α-méthoxy-naphtalène avec le cyclopentène mais le produit de la réaction correspondant au cyclopentyl-4-méthoxy-1-naphtalène n'ayant pas cristallisé (la substitution par un radical cyclopentyl semble favoriser l'état liquide), je n'en ai pas poursuivi l'étude.

Le méthoxy-2-naphtalène condensé avec le chlorure de butyle tertiaire donne principalement le tertiobutyl-6-méthoxy-2-naphtalène (XXVI) dont la déméthylation conduit au naphtol (XXVII).

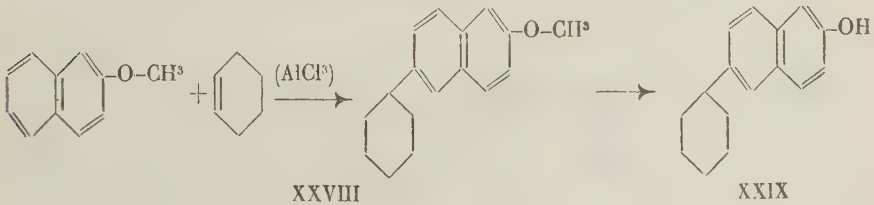


à côté de très petites quantités de tertiobutyl-1-méthoxy-2-naphtalène :



La faible proportion de ce dérivé, bien que j'aie opéré en milieu sulfocarboné (qui favorise la substitution de la néroline en 1), peut s'expliquer par l'empêchement stérique; le radical tertiobutyl ayant plus de facilité à se placer en 6 qu'en 1.

De même la cyclohexylation de la néroline donne:



avec un rendement assez bon le cyclohexyl-6-méthoxy-2-naphtalène, ainsi qu'une trace de dérivé 1 cyclohexylé; et celà pour la même raison que précédemment (empêchement dû à l'encombrement du radical cyclohexyl).

L'éther (XXVIII) se déméthyle facilement par l'acide bromhydrique en milieu acétique en cyclohexyl-6-naphtol-2 sans qu'il y ait transposition du radical cyclohexylé. On n'a d'ailleurs pas observé non plus de transposition dans la même réaction avec le tertiobutylé (XXVI).

c. *Alcoyl-décalols.*

L'hydrogénation des naphtols alcoylés (XXVII et XXIX) avec le nickel de RANEY comme catalyseur se fait assez difficilement.

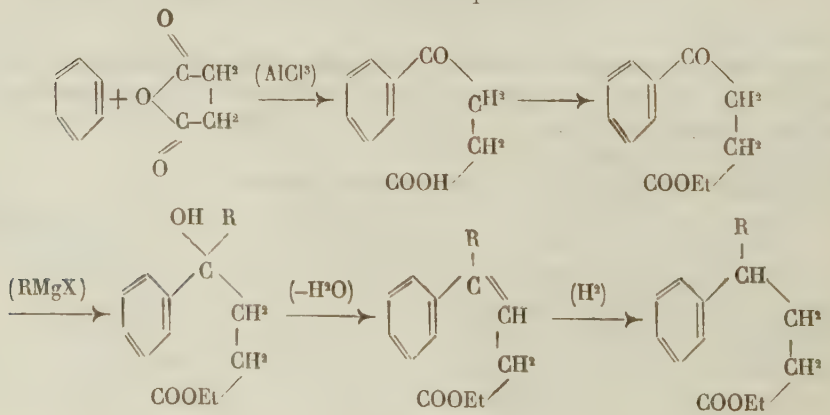
Avec le tertiobutyl-6-naphtol-2 j'ai mis en évidence le phénomène suivant: il s'est produit pendant la réaction un déplacement du radical tertiobutylé; et, à côté du tertiobutyl-6-décalol-6, j'ai également obtenu un peu de cis décalol-2 caractérisé par son para-nitrobenzoate bien défini.

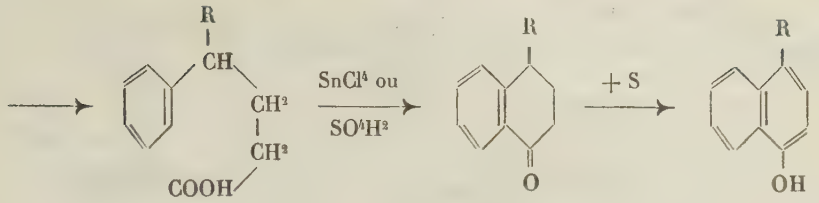
De ces alcoylations, je déduis que la réaction de FRIEDEL et CRAFTS (condensation des chlorures d'alcoyls avec les éthers méthyliques des naphtols α et β en présence de chlorure d'aluminium anhydre ou de chlorure ferrique également anhydre) donne, avec l'α-naphtol, avec des rendements de 60 à 70 %, le dérivé 4-alcoylé, avec le β-naphtol, avec des rendements de 50 à 60 %, et si le radical introduit est ramifié: le dérivé 6-alcoylé. Nous avons ici une méthode générale pour préparer ces corps difficilement accessibles autrement.

d. *Synthèses.*

En effet, les méthodes synthétiques sont laborieuses; ainsi pour synthétiser les alcoyls-4-naphtol-1, il nous faudrait: condenser le benzène avec l'anhydride succinique, puis estérifier l'acide benzoyl propionique obtenu, faire agir à froid sur cet ester le chlorure ou bromure d'alcoyl magnésium, ensuite déshydrater le carbinol, puis hydrogéner la double liaison ainsi créée, saponifier et cycliser l'acide obtenu en alcoyl-4-tétralone-1 et enfin déshydrogéner cette dernière suivant la méthode de DARZENS et LÉVY (15) en naphtol correspondant.

Le schéma suivant donne la suite des opérations:





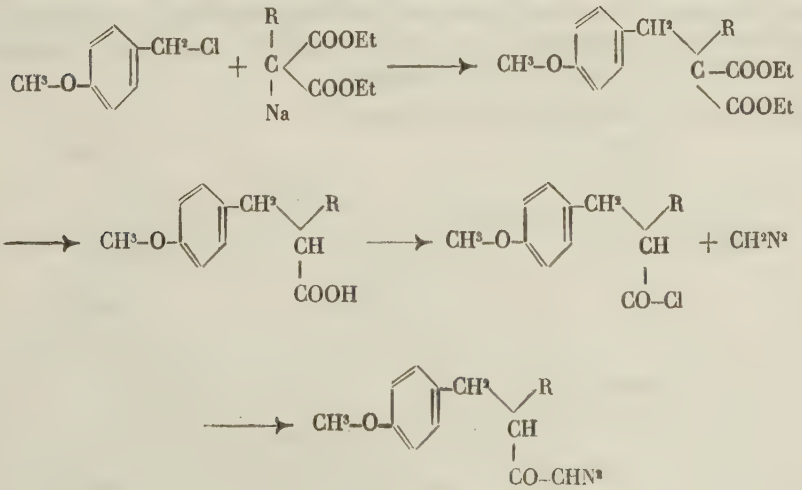
Cette réaction a déjà été réalisée pour obtenir des naphtols-4-méthylés, j'ai essayé de l'effectuer avec les halogénures de tertiobutyl et de cyclohexyl, mais elle se fait mal de sorte que j'en ai abandonné l'étude.

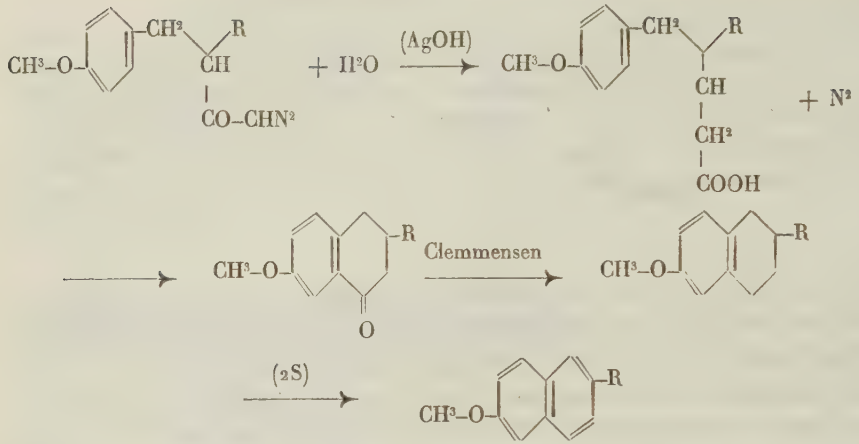
D'autre part, la déshydrogénation de la cyclohexyl-4-tétralone me conduirait non pas au naphtol-cyclohexylé mais au naphtol-4-phénylé.

Quant à la synthèse des naphtols-2-tertiobutylés ou cyclohexylés en 6, elle est non moins laborieuse: l'anisol est condensé avec le formol et l'acide chlorhydrique (chlorométhylation) et ce chlorure de benzyle ρ-méthylé est condensé à son tour avec un mono-alcoyl-malonate-d'éthyle-sodé dans le toluène ou l'alcool.

On saponifie l'ester malonique disubstitué ainsi obtenu en acide anisyl-ρ-alcoyl-α-propionique. La synthèse d'Amdt Enstert au diazométhane nous conduit directement du chlorure d'acide à l'acide anisyl-alcoyl-β-butyrique, qui est cyclisé en tétralone-3-alcoylée et 7-méthoxylée. La réduction de Clemmensen d'une telle tétralone se fait aisément; on obtient des alcoyl-2-méthoxy-6-tétrahydro-1-2-3-4-naphtalènes dont la déshydrogénation conduit aux alcoyl-6-méthoxy-2-naphtalènes.

Le schéma des réactions est le suivant:





puis déméthylation par l'acide bromhydrique en milieu acétique.

Comme précédemment la déshydrogénation de la cyclohexyl-2-méthoxy-6-tétraline-1, 2, 3, 4 me conduirait au naphtol-phénylé correspondant.

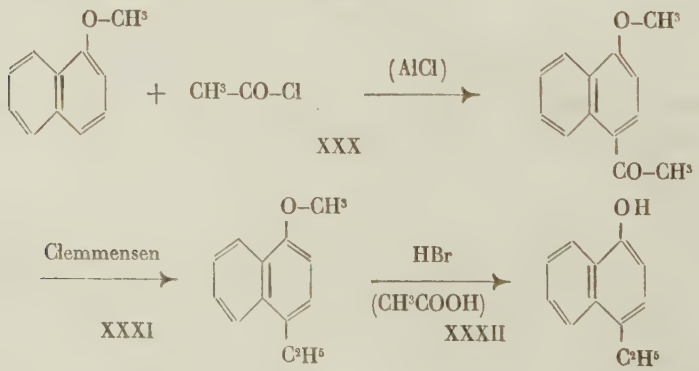
En outre, le tertiobutyl-malonate-d'éthyle n'étant pas accessible (la condensation du bromure de tertiobutyle avec le malonate-d'éthyle-sodé donne 92,5 % d'isobutylène et seulement moins de 0,5 % de monotertiobutymalonate d'éthyle) et n'ayant pas trouvé dans la littérature d'autres méthodes plus satisfaisantes de préparation de cet ester, j'ai dû abandonner la synthèse du tertiobutyl-6-méthoxy-2-naphtalène par cette méthode.

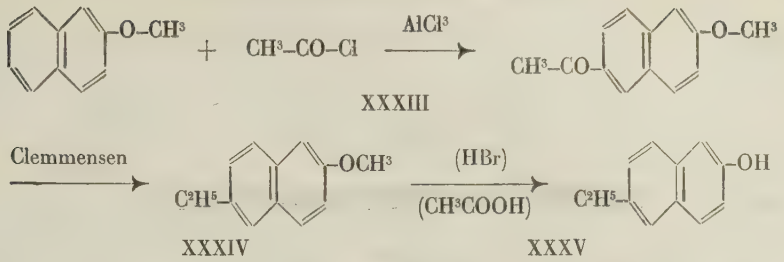
J'ai préparé aussi les éthyl-4-naphtol-1 et éthyl-6-naphtol-2 de la façon suivante :

J'ai condensé les éthers méthyliques des α et β-naphtols avec le chlorure d'acétyle et le chlorure d'aluminium, dans le nitrobenzène comme solvant, et obtenu respectivement les acétyl-4-méthoxy-1-naphtalène et acétyl-6-méthoxy-2-naphtalène.

La réduction selon Clemmensen de ces cétones se fait facilement ; j'ai ainsi obtenu avec de bons rendements les éthyl-4-méthoxy-1-naphtalène et éthyl-6-méthoxy-2-naphtalène que j'ai déméthylés par l'acide bromhydrique acétique en naphtols correspondants.

La suite des réactions est la suivante :





Le naphtol XXXV avait déjà été préparé par une suite de synthèse très longue par Lévy (thèse) (16).

L'hydrogénation de ces deux naphtols éthylés n'a pu être effectuée, faute d'hydrogène et de nickel de Raney devenus introuvables par suite de la guerre.

II

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

PREMIÈRE PARTIE.

ÉTUDE DES ALCOYLS-Δ^2-CYCLOPENTÈNES.

Formule générale.

Ces corps *se préparent* avec des rendements de 25 à 50 % suivant le cas par la méthode déjà citée de Van Braun (11).

Ce savant *a caractérisé* ses hydrocarbures par les réactions suivantes :

1° *Action du brome* en milieu chloroformique :

qui donne des dibromures liquides.

2° *Addition d'acide bromhydrique* sous pression avec formation d'un bromo-1-alcoyl-3-cyclopentane déjà cité, dont le magnésien traité de la manière habituelle par CO^2 donne un acide alcoyl-3-cyclopentane carbonique 1.

Préparation du Δ^2-chlorcyclopentène.

On dépolymérise par distillation lente le dicyclopentadiène technique du commerce. Le cyclopentadiène ainsi obtenu est traité par un courant d'acide chlorhydrique gazeux sec de façon à ce que la température interne ne dépasse pas — 5° à 0°.

Pour traiter 200 gr de cyclopentadiène il faut compter en moyenne 4 h 30 de passage d'acide chlorhydrique.

On distille alors sous un vide de 60 mm et élimine les têtes de cyclopentadiène n'ayant pas réagi ; puis on recueille le produit entre 38° et 43° sous 55 à 60 mm.

Il reste toujours une queue de distillation importante, passant jusqu'à 120° sous 20 mm, constituée par des produits chlorés peu stables se résinifiant à l'air et à la température ordinaire.

Le Δ^2-chlorcyclopentène est un liquide incolore, de forte odeur, très instable, mais pouvant être conservé à — 10° à l'abri de l'air et de la lumière, plusieurs mois, sans se décomposer.

Son action sur les organo-magnésiens mixtes se fait très bien suivant la réaction :

Dans cette réaction, on n'obtient jamais le cyclène avec un rendement supérieur à 50-60 %.

Les produits secondaires sont : le carbure R-H et le produit de duplication R-R.

Si en particulier R = isoamyl et hexyl, le Δ^2-isoamyl-cyclopentène et le Δ^2-hexylcyclopentène obtenus ont des points d'ébullition voisins du diisoamyle et du dodécane et par conséquent sont difficiles à séparer de ces deux hydrocarbures saturés.

J'ai pu quand même après plusieurs distillations fractionnées obtenir ces cyclènes suffisamment purs pour la suite des opérations.

1. — Δ^2-éthylcyclopentène ($R = C^2H^5$).

Ce carbure avait déjà été préparé par Von Braun (11).

A. Préparation.

On prépare le bromure d'éthylmagnésium à partir de 109 gr de bromure d'éthyle (1 mol) et 24 gr. de magnésium (1 atome) dans l'appareil classique suivant, que j'ai également employé pour la préparation de tous les Δ^2-alcoylcyclopentènes :

Ballon à trois tubulures avec réfrigérant à reflux, agitation à joint de mercure et ampoule à brome.

Dans ce magnésien refroidi énergiquement par un mélange de glace et sel, j'ajoute 100 gr de Δ^2-chlorcyclopentène dans 100 cc d'éther absolu en agitant vigoureusement, la réaction est très violente.

Elle dure deux heures, après quoi on refluxe encore une heure. Après refroidissement on décompose sur glace et acide chlorhydrique, décante la couche éthérée, la lave à l'eau jusqu'à neutralité, sèche sur sulfate de soude anhydre, chasse l'éther et distille.

Le fractionnement donne à pression atmosphérique :

1° Une fraction jusqu'à 90° (30 gr) ;

2° Une fraction de 90° à 130° (45 gr) ;

3° Une fraction d'un liquide visqueux noirâtre (15 gr).

La deuxième fraction redistillée sur sodium (1 gr) passe incolore entre 97° et 102°. Poids : 31 gr (rendement 32 %), odeur désagréable.

(Von Braun a pris la fraction 99°-103°.)

Le dibromure, préparé par action du brome sur une solution chloroformique refroidie de l'hydrocarbure, passe à 102°-104° sous 15 mm.

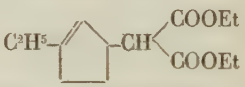
Condensation du dibromo-2-3-éthyl-1-cyclopentane avec le malonate d'éthyle sodé.

On ajoute 25 gr de dibromure au malonate d'éthyle disodé préparé à partir de 4 gr 6 de sodium dissous dans 50 gr d'alcool absolu et 16 gr de malonate d'éthyle.

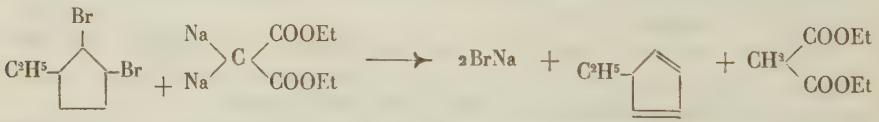
On chauffe à reflux pendant 6 heures, chasse l'alcool, reprend par l'eau et l'éther, lave à l'eau, sèche et chasse l'éther. Après la distillation on recueille d'abord de l'éthylcyclopentadiène Ed_{760}: 80°-90° et du malonate d'éthyle, puis une trace de produit de point d'ébullition supérieur à 130° sous 15 mm, mais en si petite quantité que je n'ai pas pu en poursuivre l'étude.

La réaction de débromuration ne s'est donc pas produite suivant le schéma suivant :

ou



La double liaison créée se mettant en Δ^2 par rapport au malonate fixé comme l'a démontré Eijkmann (21), puis Mousseron; la réaction s'est produite uniquement ou presque dans le sens :



ou plus probablement

B. **Condensation du Δ^2-éthylcyclopentène avec le benzène** en présence du chlorure d'aluminium :

8 gr de cyclène dissous dans 50 cc de benzène anhydre et déthiophéné sont additionnés de 10 gr de chlorure d'aluminium finement pulvérisé. Une agitation vigoureuse est maintenue pendant le temps de l'addition qui dure environ une demi-heure. Le mélange se fait dans un Erlenmeyer muni

d'un tube à chlorure de calcium. Le mélange réactionnel s'échauffe jusqu'à 30°. On laisse refroidir et décompose comme d'ordinaire sur glace et acide chlorhydrique, décante la couche benzénique, lave huit fois à l'eau, sèche sur sulfate de soude anhydre, chasse le benzène et le cyclène n'ayant pas réagi, puis fractionne :

Sous 16 mm, il passe :

1° 3 gr 5 de 125° à 130° ;
2° 2 gr de 130° à 205° ;
3° 2 gr de 205° à 215° ;
4° 3 gr de 215° à 285°,

au fond du ballon il reste environ 2 gr 5 de résine colorée.

La première fraction est rectifiée à nouveau, on recueille une fraction : Eb_{15} : 124°-126° pesant 3 gr.

Liquide incolore, d'odeur agréable rappelant celle du phénylcyclopentane.

Analyse. — Calculé pour C^{13}-H^{18} — C : 89,65 H : 10,34.
Trouvé C : 89,13 H : 10,63.

Poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène :

Calculé pour C^{13} H^{18} : 174.
Trouvé : 170,4.

C'est probablement l'éthyl-1-phényl-3-cyclopentane.

Oxydation. — 0 gr 5 de ce carbure traité par une solution saturée de permanganate de potassium en milieu alcalin, m'ont donné de l'acide benzoïque (0 gr 2) caractérisé par son point de fusion et par celui de son amide.

La troisième fraction est redistillée. On recueille la partie passant entre 208° et 211° sous 15 mm. Poids : 1 gr 5.

Poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène :

Calculé pour C^{20} H ^{30} : 250.
Trouvé : 242.

Cette fraction correspond à un di-(éthyl-3-cyclopentyl)-1-4-benzène.

Son *oxydation* permanganique en effet donne un peu d'acide téréphtalique ce qui prouverait que la plus grande partie correspond à la substitution du benzène en positions 1 et 4 :

et probablement à la formule ci-dessus d'après les observations de Von Braun :

En raison de son poids moléculaire, la dernière fraction, de poids moléculaire 290, doit correspondre à un mélange de corps di et trisubstitués, peut-être souillés de polymères du cyclène.

Condensation de l'éthyl-3-phényl-1-cyclopentane avec le chlorure d'acétyle.

2 gr de carbure sont mélangés à 20 cc de sulfure de carbone et 1 gr de chlorure d'acétyle dans un Erlenmeyer muni d'un tube à chlorure de calcium; puis à zéro degré on ajoute 5 gr de chlorure d'aluminium en agitant bien, et laisse reposer à température ordinaire pendant une heure; puis on décompose sur glace et acide chlorhydrique, décante la couche inférieure sulfocarbonique et lave cette couche trois fois à l'eau, puis au carbonate, et enfin à l'eau, sèche sur sulfate de soude anhydre, chasse le solvant et distille sous vide. On recueille :

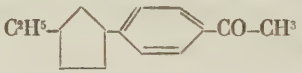
Une fraction de tête : produit n'ayant pas réagi;

Une fraction passant entre 170° et 175° sous 17 mm : 1 gr 5;

Une fraction résineuse reste dans le ballon : 3 gr.

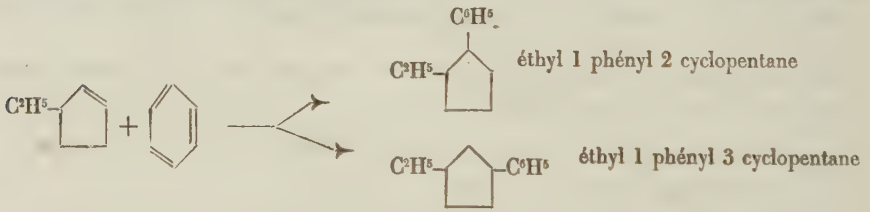
La deuxième fraction est l'éthyl-3-cyclopentyl-4-acétophénone-1 dont l'odeur rappelle celle de la cyclopentyl-4-acétophénone-1.

Cette cétone donne une *semi-carbazone* bien caractérisée, point de fusion F = 200°-202°, après cinq recristallisations dans l'alcool.

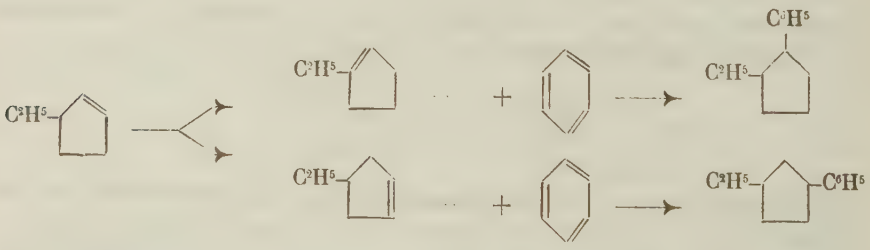


Analyse. — N : Trouvé : 15,03. — Calculé pour $C^{16}H^{23}ON^3$: 15,38.

Remarque. — L'arylation du Δ^2-éthylcyclopentène ne peut donner que deux carbures isomères en théorie :



Si on admet également que sous l'influence du chlorure d'aluminium il peut y avoir déplacement de la double liaison dans le cycle, par exemple :



l'arylation, par le benzène, conduira à deux carbures isomères.

Effectivement dans les eaux-mères de la semi-carbazone de la cétone, par évaporation, j'obtiens une semi-carbazone assez soluble dans l'alcool

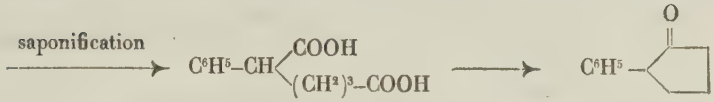
qui, recristallisée, fond vers 192° de façon peu nette, mais donne un abaissement de 13°, mélangée avec celle de XLIII.

Donc, l'arylation du Δ^2-éthylcyclopentène ne donne pas un produit unique, mais un mélange des deux carbures possibles.

Je pensais pouvoir faire la synthèse de l'éthyl-1-phényl-2 cyclopentane par la suite des réactions :

Cyanure de benzyle — Cyanure de benzyle sodé

bromobutyrate d'éthyle

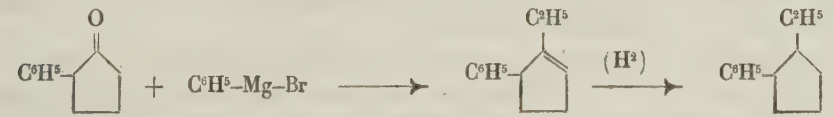


phényl 2 cyclopentanone 1

Mais par suite des circonstances, je n'ai pu trouver d'amidure de sodium pour effectuer cette synthèse.

J'ai essayé alors de préparer cette cétone par action de l'oxyde de cyclopentène sur le bromure de phényl-magnésium et oxydation chromique.

L'action du bromure d'éthyl-magnésium sur cette cétone dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites plus haut, conduit au phényl-2-éthyl-1-cyclopentène : Eb_{20} : 140°-145°.



dont l'hydrogénation avec le platine d'Adams comme catalyseur conduit à l'éthyl-1-phényl-2-cyclopentane cherché : Eb_{15} : 125°-132°.

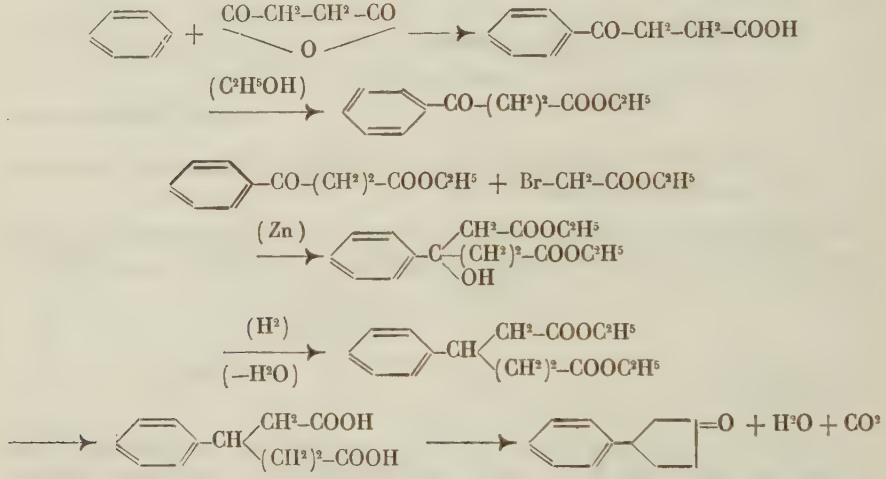
L'acétylation de ce corps est faite de la manière suivante : 2 gr de carbure dissous dans 60 cc de sulfure de carbone et 1 gr de chlorure d'acétyle sont additionnés à zéro degré, de 4 gr de chlorure d'aluminium en poudre, dans l'espace de dix minutes. Après avoir laissé reposer une heure, on décompose par de la glace et de l'acide chlorhydrique. Après lavage, séchage, rectification, on obtient 1 gr de corps passant entre 165° et 175° sous 14 mm. Il reste environ 1 gr de résine au fond du ballon (probablement due à l'hydrogénation défectueuse du corps non saturé correspondant).

Le semi-carbazone se fait assez facilement, mais fond très mal entre 190°

et 200° avec ramollissement et décomposition. Le mélange avec celle fondant à 192° ne donne pas d'abaissement appréciable. Le point de fusion restant entre 190° et 200° avec décomposition.

Synthèse de l'éthyl-3-phényl-1-cyclopentane.

La phényl-1-cyclopentanone-3 préparée par la suite des réactions suivantes : condensation du benzène avec l'anhydride succinique, en acide benzoyl-propionique, estérification de cet acide par l'alcool éthylique et réaction de RÉFORMATZKI entre cet ester, le bromacétate d'éthyle et le zinc, déshydratation et hydrogénation de la double liaison ainsi créée en ester β phényladipique dont la saponification conduit à l'acide phényladipique qui se cyclise (la substitution en β favorise la cyclisation) avec un bon rendement (par les méthodes habituelles) en phényl-1-cyclopentanone-3



Cette cétone se condense avec un bon rendement avec le bromure d'éthyl magnésium de la manière suivante :

On prépare le magnésien de 6,2 gr de bromure d'éthyle et 1,4 gr de magnésium dans 50 cc d'éther anhydre, puis on ajoute en refroidissant à — 10° (glace et sel) 8 gr de la cétone. Ensuite on porte à reflux 1 heure au bain-marie, laisse refroidir et décompose sur glace et acide chlorhydrique, décante la couche éthérée, extrait deux fois les eaux chlorhydriques à l'éther, lave plusieurs fois à l'eau, sèche et chasse l'éther.

A la distillation, il passe d'abord de l'eau (déshydratation de l'alcool tertiaire formé) et on obtient l'hydrocarbure non saturé : Eb_{17} : 132°-138°.

Poids : 4 gr c'est l'éthyl-1-phényl-3-1-5-cyclopentène d'odeur agréable, ou l'éthyl-1-phényl-3-1-2-cyclopentène.

Il reste dans le ballon 2 gr de résines noires.

Hydrogénation.

Les 4 gr de l'hydrocarbure obtenu sont dissous dans 50 cc d'alcool à 95° et agités avec de l'hydrogène en présence de platine d'Adams; l'absorption de l'hydrogène dure 3 heures, et est complète après ce temps.

On filtre et distille; une fraction passe entre 132° et 133° sous 20 mm. Poids : 3 gr.

Par *condensation avec le chlorure d'acétyle,* j'ai obtenu 3 gr de cétone Eb_{15} : 172°-175° donnant une superbe semi-carbazone bien cristallisée dans l'alcool. Point de fusion : 200°-202°.

Le point de fusion du mélange des deux cétones est le même que celui de ces deux corps pris séparément.

C. Condensation du Δ^2-éthylcyclopentène avec le chlorure d'acétyle.

J'ai opéré de deux façons différentes :

1° D'après la *méthode de* Darzens :

24 gr de Δ^2-éthylcyclopentène dissous dans 200 cc de sulfure de carbone sont additionnés goutte à goutte en agitant d'un mélange de 22 gr de chlorure d'acétyle et de 65 gr de chlorure stannique anhydre, ceci en refroidissant à — 10° par un mélange glace et sel. L'addition dure une heure.

Après ce temps, on laisse 4 heures à zéro degré. Puis après traitement par la glace et l'acide chlorhydrique on décante la couche inférieure et épuise deux fois au sulfure de carbone la couche supérieure.

On lave les solutions sulfocarboniques à l'eau, sèche sur chlorure de calcium anhydre en poudre, chasse le solvant au bain-marie, puis sous vide et ajoute 30 gr de diméthylaniline fraîchement distillée (afin qu'elle soit bien anhydre) et porte à reflux trois heures.

Après refroidissement on verse dans l'eau, reprend par l'éther et traite par 500 cc d'acide chlorhydrique à 10 % afin d'enlever l'excès de diméthylaniline, lave à l'eau, puis avec une solution diluée de carbonate de soude, de nouveau à l'eau, sèche sur chlorure de calcium anhydre, chasse l'éther et rectifie sous 13 mm Recueillies :

1 fraction jusqu'à 80° pesant 2 gr;
1 fraction de 80° à 110° pesant 12 gr;
1 fraction de 120° à 200° pesant 1 gr.

Il reste une grande quantité de résines foncées au fond du ballon.

La fraction principale redistillée passe entre 85° et 90° sous 12 mm. Poids : 8 gr (Rend 25 %).

La semi-carbazone se fait facilement, elle cristallise dans l'alcool en magnifiques plaques brillantes blanches.

F = 190° (au bain d'acide sulfurique).

Analyse. — N-Trouvé 21,03. Calculé pour $C^{10}H^{17}ON^3$: 21,53.

2° *Préparation modifiée en diminuant* la quantité de chlorure stannique anhydre.

24 gr de Δ^2-éthylcyclopentène dans 100 cc de sulfure de carbone, dans l'appareil ci-contre, sont refroidis à — 15° dans un mélange glace et sel; on ajoute, en agitant vigoureusement, 22 gr de chlorure d'acétyle mélangés à 2 cc de chlorure stannique. On laisse, après addition, cinq heures à — 10° en agitant de temps en temps. Puis on traite comme plus haut et après chauffage avec la diméthylaniline et isolement du produit, on a à la distillation 12 gr de cétone : Eb_{13} : 85°-90°; soit un rendement meilleur (36 % au lieu de 25 %) que précédemment; aussi pour les condensations suivantes où les Δ^2-alcoylcyclopentènes présentent une tendance à la polymérisation, croissant considérablement avec la longueur de la chaîne latérale et une réactivité chimique décroissant également avec la longueur de cette chaîne, je n'ai employé que cette seconde méthode qui semble plus satisfaisante que celle de DARZENS.

La méthode de COLONGE, sans solvant, m'a donné 3 gr de cétone seulement et une très grande quantité de résine. Les Δ^2-alcoylcyclopentènes semblent beaucoup plus facilement polymérisables que le cyclopentène lui-même, donc très sensibles même à basse température à l'action des catalyseurs tels que les chlorures stannique et d'aluminium.

Réduction de Clemmensen.

10 gr de la cétone sont chauffés 48 heures avec 50 cc d'acide chlorhydrique concentré, 10 cc d'eau et 20 gr de zinc amalgamé. On décante la couche supérieure qu'on reprend par l'éther, lave à l'eau, sèche sur chlorure de calcium et chasse l'éther. La rectification donne un produit passant sous pression ordinaire, entre 138° et 141°. Poids : 6,5 gr.

Il reste un peu de résines dans le ballon.

Hydrogénation de la double liaison

Le carbure non saturé précédent se réduit facilement en solution alcoolique en employant pour 5 gr de carbure 0,2 gr d'oxyde de platine préparé

selon ADAMS. Après 6 heures d'agitation, on n'a plus constaté d'absorption. Le volume absorbé pendant ce temps (580 cc) correspond à peu près au volume calculé.

On traite et recueille une fraction sous pression ordinaire entre 137° et 138°. Le poids est de 4,5 gr. Odeur cyclanique caractéristique.

2. — Δ^2-n-butylcyclopentène R = C^4H^9 (n).

A. Préparation.

On prépare le magnésien à partir de 93 gr de chlorure de butyle normal, 24 gr de magnésium et 350 cc d'éther anhydre dans l'appareil décrit pour le Δ^2-éthylcyclopentène. On refroidit énergiquement par un mélange réfrigérant et ajoute en agitant mécaniquement 100 gr de Δ^2-chlorcyclopentène. La réaction est très violente. Durée de l'addition : 1 h. 30. On termine en chauffant 1 h. 30 au bain-marie, décompose par la glace et l'acide chlorhydrique, épuise à l'éther, lave à l'eau, sèche sur chlorure de calcium et distille.

Sous pression normale, il distille :

1 fraction passant au-dessous de 100° : 15 gr;
1 fraction passant entre 100° et 170° : 55 gr
(palier entre 140° et 150°),

qu'on redistille sur 1 gr de sodium en morceaux et recueille la fraction 145°-147° sous pression ordinaire: poids 38 gr, liquide incolore d'odeur forte.

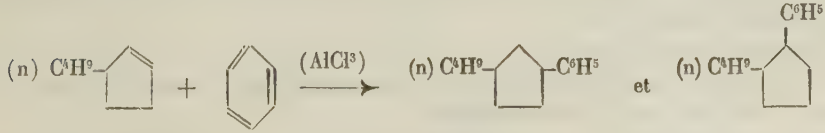
Rendement : 30 % environ.

A la première distillation, il restait environ 10 gr de résine dans le ballon.

Dibromure :

10 gr de carbure additionnés de la quantité théorique de brome en solution chloroformique donnent, après traitement, 20 gr de dibromure pur : Eb_{15} : 130°-132°, liquide légèrement coloré.

B. Condensation du Δ^2-*n*-butylcyclopentène avec le benzène.



A 15 gr de carbure mélangés à 50 cc de benzène pur et déthiophéné, dans le même appareil que pour le Δ^2-éthylcyclopentène, on ajoute, en agitant fortement à la main, 10 gr de chlorure d'aluminium en quinze minutes; le

liquide réactionnel s'échauffe jusqu'à 40°. Après refroidissement, on décompose comme pour le Δ^2-éthylcyclopentène, lave à l'eau la couche benzénique, distille le benzène en excès.

Sous 15 mm, il passe :

1 fraction < 100° (3 gr) : un peu de cyclène n'ayant pas réagi;

1 fraction 100°-140° (1 gr) de fraction intermédiaire;

1 fraction 140°-160° : 7 gr de carbure,

qui, redistillé, bout sous 14 mm entre 143° et 145°, poids 4 gr, liquide incolore, odorant, quoique bien plus faiblement que l'éthyl-1-phényl-3-cyclopentène. C'est le mélange de *n*-butyl-1-phényl-3-cyclopentène et du dérivé 2-phénylé.

Poids moléculaire : Trouvé : 195 (cryoscopie dans le benzène). Calculé pour $C^{15}H^{22}$: 202.

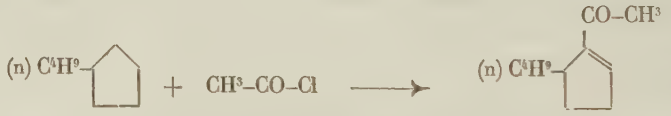
Analyse : Trouvé : C : 88,93. Calculé pour $C^{15}H^{22}$, C : 89,11;
H : 10,95. H : 10,89.

L'oxydation permanganique en milieu alcalin de ce carbure donne de l'acide benzoïque.

La distillation des fractions supérieures ne m'a fourni aucun palier fixe; on s'arrête à 300°.

La fraction 280°-300° a un poids moléculaire de 290 qui ne correspond à aucun produit défini.

C. **Condensation du Δ^2-n-butylcylopentène avec le chlorure d'acétyle.**



On opère comme pour le Δ^2-éthylcyclopentène et selon la méthode n° 2 à partir de 10 gr de carbure dissous dans 25 cc de sulfure de carbone et en ajoutant 6 gr 5 de chlorure d'acétyle et 2 cc de chlorure stannique à — 15°.

La suite des opérations habituelles est effectuée.

Après deux distillations, on recueille sous 13 à 15 mm un produit passant entre 108° et 110°.

C'est la cétone attendue. Poids 4 gr.

J'ai récupéré 3 gr de carbure n'ayant pas réagi et, dans le ballon, il reste 5 gr environ de résine foncée.

La *semi-carbazone* se forme assez facilement; elle cristallise dans l'alcool sous forme de plaques brillantes blanches dont le point de fusion au bain d'acide sulfurique est de 168°-170°.

3. — **Δ^2-Isoamylcyclopentène** ($R = CH^3 > CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2$ avec CH^3)

[déjà préparé par Von Braun] (11).

A. **Préparation.**

Le magnésien a été préparé dans l'appareil décrit au début à partir de 24 gr de magnésium, 107 gr de chlorure d'isoamyle et 350 cc d'éther.

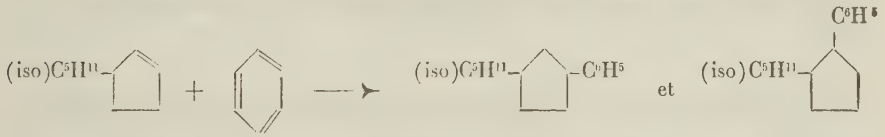
On ajoute 100 gr de Δ^2-chlorcyclopentène en agitant. Réaction très violente; on refroidit énergiquement, puis chauffe à reflux pendant une heure.

On traite et distille.

On obtient après deux rectifications sur sodium : 40 gr de carbure passant à pression normale entre 162° et 165°. Odeur agréable, très caractéristique, assez différente de celle du butylcyclopentène précédent.

Dibromure : par action du brome en solution chloroformique. Le liquide obtenu bout à 140°-142° sous 15 mm.

B. **Condensation de Δ^2-isoamylcyclopentène avec le benzène.**



15 gr de carbure dans 50 cc de benzène sont agités dans un appareil analogue à celui employé pour la préparation du Δ^2-éthylcyclopentène avec 10 gr de chlorure d'aluminium; on distille et recueille un liquide passant entre 150° et 155° sous 15 mm. Poids : 2 gr après 2 rectifications.

C'est le mélange d'isoamyl-1-phényl-3-cyclopentène et isoamyl-1-phényl-2-cyclopentène. Il reste une grande quantité de produits visqueux qui passe sans palier fixe entre 200° et 300°.

Poids moléculaire (cryoscopie dans le benzène) :

Calculé pour $C^{16}H^{24}$: 216.

Trouvé : 208.

L'*oxydation* permanganique en milieu alcalin de cet hydro-carbure donne encore de l'acide benzoïque.

Remarque. — 1° Il est à supposer, étant donné l'action isomérisante des chlorures métalliques, tels que le chlorure d'aluminium, que les hydrocarbures obtenus à partir du Δ^2-*n*-butylcyclopentène et du Δ^2-isoamylcyclopentène par condensation avec le benzène sont des mélanges de *n*-butyl et isobutylphénylcyclopentane pour le premier, et d'isoamyl et teramyl-phénylcyclopentane pour le deuxième (formule ci-dessous).

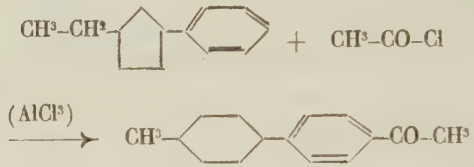
D'ailleurs, l'odeur agréable de l'amyl-phénylcyclopentane peut être attribuée à un radical teramyl.

2° On pourrait également supposer que dans la condensation du Δ^2-éthyl-cyclopentène avec le benzène et en présence de chlorure d'aluminium, il pourrait y avoir agrandissement de cycle suivant la réaction

méthyl–4–phényl–1–cyclohexane

mais si un tel carbure s'est produit au cours de la réaction ce n'est qu'à l'état secondaire.

De même, la condensation du chlorure d'acétyle avec l'éthyl-2-phényl-3-cyclopentane, au lieu de donner la cétone déjà écrite, pourrait se faire suivant les réactions :



mais il n'y a pas à supposer que cette réaction d'isomérisation ait pu se faire.

C. **Condensation du Δ^2-isoamylcyclopentène avec le chlorure d'acétyle.**

Elle se fait suivant la technique numéro 2 :

10 gr de l'hydrocarbure dans 25 cc de sulfure de carbone, le tout refroidi à — 15° dans un mélange glace et sel; on ajoute, en agitant fortement, goutte à goutte, un mélange de 6 gr de chlorure d'acétyle et 2 cc de chlorure stannique et laisse environ cinq heures à — 10°, puis traite suivant le processus déjà indiqué et rectifie. Le produit brut, en recueillant à la 2e rectification :

1 fraction jusqu'à 120° sous 13 mm (4 gr), Δ^2-isoamylcyclopentène n'étant pas entré en réaction;

1 fraction 125-130° sous 13 mm pesant 4 gr; c'est la cétone XVII ou R = isoamyl.

Cette cétone donne assez bien une *semi-carbazone* qui, recristallisée trois fois dans l'alcool à 95°, fond à 184° (au bain d'acide sulfurique), plaques blanches, brillantes, nacrées.

Analyse : N : Trouvé : 17,15. Calculé pour $C^{13}H^{23}ON^3$: 17,72.

Remarque. — La méthode n° 2 a l'avantage de diminuer la proportion de résines et d'augmenter le rendement en cétone. Ceci est démontré par l'essai suivant :

2 cc de chlorure stannique sont ajoutés à — 10° dans un mélange de 5 gr de Δ^2-isoamylcyclopentène et de 20 cc de sulfure de carbone. On laisse trente minutes à cette température. On traite comme d'ordinaire. A la

distillation, on n'a recueilli que 2 gr 2 de carbure de départ; il reste dans le ballon une résine fortement colorée. Ceci prouve que dans la méthode n° 1 il y a commencement de résinification avant même l'addition de chlorure d'acétyle.

4. — Δ^2-*n*-hexylcyclopentène.

A. Préparation.

Le magnésien a été préparé à partir de 61 gr de chlorure d'hexyle normal 12 gr de magnésium et 200 cc d'éther anhydre. On ajoute 50 gr de Δ^2-chlorcyclopentène en refroidissant car la réaction est très vive, et on finit en chauffant pendant une heure environ. Le traitement se fait comme d'habitude.

Après deux rectifications sur sodium, on isole 37 gr d'un hydrocarbure distillant entre 78° et 81° sous 10 mm.

Odeur assez forte et un peu moins agréable que celle du carbure précédent.

B. Condensation avec le benzène du Δ^2-hexylcyclopentène.

La réaction conduite comme pour les autres Δ^2-alcoylcyclopentène ne donne qu'une trace de *n*-hexyl-phénylcyclopentène; trop peu pour le caractériser.

On obtient de grandes quantités de produits à haut point d'ébullition sans paliers nets et dont je n'ai pas entrepris l'étude.

C. Condensation du Δ^2-hexylcyclopentène avec le chlorure d'acétyle.

Suivant la même technique que pour les autres carbures.

A partir de 10 gr de Δ^2-*n*-hexylcyclopentène dans 25 cc de sulfure de carbone et addition peu à peu de 5 gr 2 de chlorure d'acétyle et 2 cc de chlorure stannique à — 15°.

On obtient après les traitements habituels :

1 fraction inférieure à 100° sous 15 mm : 4 gr de l'hydrocarbure mis en réaction non condensé;

1 fraction 100°-180° sous 15 mm : 8 gr;

1 fraction restant dans le ballon : 5 gr de résine.

La deuxième fraction rectifiée à nouveau donne 4 gr de la cétone XVII ou R = *n*-hexyl. Elle passe entre 142° et 145° sous 15 mm.

Cette cétone donne, après deux jours, une *semi-carbazone* qui, recristallisée 4 fois dans l'alcool à 95° (point de fusion constant), fournit de fines plaques blanches brillantes fondant à 179° (au bain d'acide sulfurique).

5. — Δ^2-*n*-heptylcyclopentène ($R = C^7H^{15}[n]$).

A. Préparation.

On prépare le magnésien à partir de 68 gr de chlorure de *n*-heptyle, 12 gr de magnésium et 200 cc d'éther anhydre. On ajoute, en refroidissant,

50 gr de Δ^2-chlorcyclopentène. Réaction assez violente. On termine par une heure de chauffage et traite comme d'habitude.

On fractionne deux fois sur sodium et recueille la partie passant entre 113° et 116° sous 22 mm.

On a ainsi 30 gr d'un liquide à peu près incolore d'odeur assez agréable, voisine de celle de l'hexyl- (*n*)-cyclopentène. Il reste dans le ballon à distiller une assez grande quantité de résines.

B. Condensation avec le benzène.

Cette opération ne m'a pas fourni de produits bien définis, aussi je n'en ai pas approfondi l'étude.

C. Condensation avec le chlorure d'acétyle.

10 gr de Δ^2-*n*-heptylcyclopentène dans 25 cc de sulfure de carbone sont refroidis à — 15°. On ajoute un mélange de 4 gr 8 de chlorure d'acétyle et 2 cc de chlorure stannique anhydre. Après traitement et deux rectifications, on obtient 4 gr de carbure n'ayant pas réagi et 3 gr de cétone passant sous 15 mm entre 152° et 155°.

Il reste 5 gr de résines dans le ballon.

La céton de formule XVII, où R = *n*-heptyl, donne, après deux jours, une *semi-carbazone* qui cristallise dans l'alcool en plaques blanches brillantes et dont le point de fusion est 157°,

Analyse : N : Trouvé : 15,57. Calculé pour $C^{15}H^{27}ON^3$: 15,84.

6. — **Δ^2isooctylcyclopentène** ($R = CH^3\text{-}\underset{CH^3}{\overset{CH}{|}}\text{-}(CH^2)^{-4}\text{-}CH^2$).

A. Préparation.

Le chlorure d'octyle secondaire se prépare facilement par action du chlorure de thionyle sur l'alcool octylique secondaire du commerce dissous dans la diméthylaniline selon la méthode de DARZENS. Il passe à pression ordinaire entre 171°-173°.

Le magnésien se fait selon la méthode habituelle à partir de 75 gr de chlorure, 12 gr de magnésium et 200 cc d'éther anhydre.

On ajoute, en agitant vigoureusement à — 10°, 50 gr de Δ^2-chlorcyclopentène, puis termine en chauffant une heure au bain-marie après la fin de l'addition.

On rectifie deux fois sur sodium et obtient 23 gr de carbure distillant à 128° sous 13 mm.

Le *dibromure*, préparé en milieu chloroformique avec la quantité théorique de brome, passe, après traitement, à 175° sous 15 mm.

B. Condensation du Δ^2-isooctylcyclopentène avec le chlorure d'acétyle.

L'opération a été faite suivant la technique n° 1 :

A 20 gr de carbure dans 200 cc de sulfure de carbone et 25 gr de chlorure stannique, on ajoute, en maintenant dans un bain glace et sel à — 10°,

9 gr de chlorure d'acétyle. On agite à cette température pendant 1 heure et traite.

On récupère la plus grande partie de l'hydrocarbure (le temps de réaction a peut-être été trop court) puis une fraction 148°-150° sous 11 mm. Poids: 6 gr.

Il reste 7 gr au fond du ballon.

Cette cétone n'a pas donné de semi-carbazone bien que l'analyse lui confère bien la formule XVII ou R = isooctyl (peut-être par empêchement stérique du radical isooctyl en α par rapport à la fonction cétone).

Analyse pour $C^{15}H^{26}O$: C : 77,58; H : 11,20.
Trouvé: C: 77,93; H: 10,70.

7. — Δ^2-*n*-décylcyclopentène.

Préparé selon la technique de Cagniant, Jacqué et Janicaud (12).

A. Condensation avec le benzène.

La réaction n'a donné que des produits à hauts points d'ébullition sans palier.

B. Condensation avec le chlorure l'acétyle du Δ^2-décylcyclopentène.

D'après la technique numéro 1 :

20 gr d'hydrocarbure, 25 gr de chlorure stannique et 200 cc de sulfure de carbone à — 10° sont additionnés goutte à goutte, avec agitation énergique, de 9 gr de chlorure d'acétyle.

Après traitement comme précédemment, on obtient un produit de tête: hydrocarbure non entré en réaction (10 gr), 5 gr de cétone bouillant entre 176° et 180° sous 15 mm et une résine indistillable restant dans le ballon (8 gr).

La cétone a la constitution XVII ou R = *n*-décyl et ne donne pas de semi-carbazone.

A l'analyse, on trouve C: 82,31; H: 11,37.
Calculé pour $C^{17}H^{30}O$: C: 81,60; H: 12,00.

Oxydation permanganique.

L'oxydation permanganique, en milieu carbonate de soude, des différents Δ^2-alcoylcyclopentènes précédents ne m'a pas fourni d'acides bien caractérisés; je n'ai obtenu, en effet, que des liquides visqueux ne cristallisant pas, même après plusieurs mois.

DEUXIÈME PARTIE.

ÉTUDE DE QUELQUES OLÉFINES BICYCLIQUES.

I. *Étude des* Δ^1 *et* Δ^2*-dihydronaphtalènes.*

A. Δ^1*-dihydronaphtalène (dihydro-3-4-naphtalène ou* α *dialine).*

a. **Préparation.**

Bromuration de la tétraline selon Von Braun et Kirschbaum (23).

A partir de 200 gr de tétraline fraîchement redistillée et 490 gr de brome, on obtient, après traitement comme il est indiqué dans la littérature, 300 gr de dibromo-1-2-tétraline, qu'on recristallise dans l'éther de pétrole.

Poids de produit pur : 265 gr.

Le reste est composé par un liquide visqueux noirâtre.

J'ai cherché, en faisant varier les conditions opératoires, à augmenter le rendement, mais quelles que soient les modifications qu'on apporte à la méthode décrite, on n'arrive pas à améliorer sensiblement le poids de dibromure solide obtenu.

Transformation de la dibromo-1-2-tétraline en dihydro-3-4-naphtalène.

J'ai essayé deux méthodes déjà décrites dans la littérature (23-24).

1° *Action de la poudre de magnésium ou de zinc* sur la dibromo-1-2-tétraline en solution alcoolique, application de la réaction classique de Gladstone et Tribe de débromuration des dibromures.

a. Avec la *poudre de magnésium.*

Dans une fiole conique munie d'un réfrigérant à reflux, on met 100 gr de dibromotétraline et 150 cc d'alcool absolu, puis on ajoute 20 gr de magnésium en poudre, peu à peu. La réaction se déclanche. On laisse réagir en refroidissant par un bain d'eau, car elle se fait trop violemment. On chauffe ensuite une demi-heure lorsque la réaction est calmée. L'alcool est chassé au bain-marie, puis on décompose par l'acide chlorhydrique et la glace avec précaution. On épuise à l'éther, lave à l'eau deux fois, sèche sur chlorure de calcium, évapore l'éther et distille :

1 fraction entre 92° et 100° sous 17 mm : 22 gr : c'est le Δ^1-dihydronaphtalène.

Il reste dans le ballon une assez grande quantité de résine colorée en brun vert : 20 gr environ.

b. Avec la *poudre de zinc.*

Dans un Erlenmeyer muni d'un réfrigérant à reflux, on met 100 gr de dibromotétraline avec 150 cc d'alcool absolu, puis on ajoute, par petites, portions, 28 gr de zinc en poudre. La réaction part violemment, aussi on

est obligé de refroidir dans un bain d'eau glacée. Quand la réaction est calmée, on chauffe un quart d'heure au bain-marie, chasse l'alcool, puis décompose par l'acide chlorhydrique et la glace après refroidissement. On reprend ensuite par l'éther, en extrayant plusieurs fois les eaux-mères, lave à l'eau, sèche sur du sulfate de soude anhydre. Après évaporation de l'éther on rectifie le produit qui passe :

entre 95° et 100° sous 20 mm (17 gr).

Il reste pas mal de résines dans le ballon (viscosité et couleur analogues aux précédentes).

c. Par la méthode au *couple zinc-cuivre.*

C'est celle qui m'a donné le meilleur rendement: 60 % environ.

On prépare le couple zinc-cuivre en agitant 100 gr de zinc en poudre avec une solution de sulfate de cuivre, de façon qu'il y ait 1 atome de cuivre pour 1 atome de zinc. On filtre et lave à l'eau, puis à l'alcool et sèche ensuite à l'air.

Dans un Erlenmeyer contenant 30 cc d'alcool et 200 cc d'éther, on met le couple zinc-cuivre préparé ci-dessus. On ajoute ensuite 62 gr de dibromotétraline et on laisse la réaction se faire pendant quelques heures.

Après un chauffage d'environ trois quarts d'heure à reflux, puis refroidissement, le produit est versé dans l'eau, puis filtré en gardant le zinc cuivré dans le bécher, où il est lavé à l'éther plusieurs fois. La filtration est très longue. On décante la couche aqueuse, lave une fois la couche éthérée à l'eau, chasse l'éther, rectifie le produit qui passe entre 90° et 95° sous 18 mm. Poids: 16 gr.

2° *Méthode de* Von Braun *de débromuration magnésienne au sein de l'éther anhydre* (23).

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome, on met 24 gr de magnésium recouvert d'éther anhydre. On verse (par l'ampoule à brome) une petite quantité d'une solution de 290 gr (1 mol) de dibromotétraline dans 300 cc d'éther anhydre. La réaction part lentement en chauffant légèrement. Elle se continue de façon à avoir un léger reflux; quand elle semble diminuer d'intensité, on rajoute une portion de la solution éthérée de dibromotétraline et ainsi de suite. Après complète addition, on chauffe environ une demi-heure au bain-marie puis décompose après refroidissement, en versant sur la glace et l'acide chlorhydrique. Après extraction (plusieurs fois) des eaux à l'éther, on lave à l'eau et sèche sur chlorure de calcium anhydre.

Le produit a une fluorescence violette. On évapore l'éther et rectifie : Eb_{20} : 95°-100°. Poids : 50 gr.

Remarque sur les préparations du Δ^1-dihydronaphtalène.

Cet hydrocarbure présentant une extrême facilité à la polymérisation, si au cours de la préparation, la réaction est devenue trop violente, ou si les produits de réaction sont restés trop longtemps en contact, le rendement s'en ressent considérablement. Je n'ai jamais pu obtenir dans toutes les opérations des rendements de l'ordre de ceux obtenus par Von Braun (23).

Dans toutes les opérations, l'action du zinc provoque une fluorescence jaune verte qui croît rapidement avec l'augmentation de température. Donc il faut l'éviter le plus possible. Cela indique la formation de polymères et de résines.

b. Condensation du Δ^1-dihydronaphtalène avec le benzène.

Cette condensation déjà essayée en présence d'acide sulfurique (23) n'avait donné que des polymères.

Dans un Erlenmeyer muni d'un tube à chlorure de calcium on met 16 gr de Δ^1-dihydronaphtalène avec 100 cc (87 gr) de benzène, puis on ajoute par petites portions en agitant bien, 10 gr de chlorure d'aluminium. Le liquide devient rouge, puis fonce de plus en plus vers le brun. La réaction chauffe légèrement. Après refroidissement on a deux couches : la couche supérieure rouge, la couche inférieure brune. Le produit est décomposé en versant sur de la glace et de l'acide chlorhydrique. Après décantation de la couche aqueuse que l'on extrait deux fois à l'éther, on lave les parties éthérées réunies à l'eau, sèche sur chlorure de calcium, distille le benzène, puis rectifie :

1 fraction de 3 cm³ entre 95° et 100° sous 25 mm (solide) ;

1 fraction 190°-270° sous 15 mm produit visqueux orange, poids 8 gr.

Il reste une quantité énorme de résines indistillables.

La première partie est du naphtalène caractérisé par son point de fusion ; l'action du chlorure d'aluminium sur le dihydronaphtalène semble donc produire une déshydrogénation de ce corps.

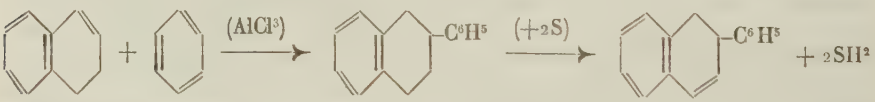
On redistille la seconde fraction et recueille 2 gr de produit passant entre 200° et 210° sous 15 mm.

Poids moléculaire cryoscopie dans le benzène :

calculé : 208

trouvé : 220

c'est de la phényl-2-tétraline-1-2-3-4 impure.



Déshydrogénation.

On chauffe à 240° au bain métallique pendant 15 heures, 1 gr du corps précédent avec 0,3 gr de soufre, puis distille avec 0,5 gr de zinc en poudre. On obtient 0,5 gr d'un carbure qui distille entre 190° et 210° sous 15 mm.

Il cristallise à froid et donne par recristallisation dans l'alcool un point de fusion : 100°-101°, c'est le β-phénylnaphtalène.

Le point de fusion du mélange du produit obtenu et du produit pur, est le même que celui du produit pur.

c. Condensation du Δ^1-dihydronaphtalène avec le chlorure d'acétyle.

Acétylation du Δ^1-dihydronaphtalène : 1er essai (au $SnCl^4$).

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un réfrigérant à reflux, d'une ampoule à brome et d'un agitateur à joint de mercure, on met : 100 cc de

sulfure de carbone avec 29 gr de chlorure stannique et 15 gr de Δ^1-dihydronaphtalène. Le ballon est refroidi dans un mélange glace et sel à —12°. L'agitateur mécanique est mis en marche puis on ajoute goutte à goutte 10 gr de chlorure d'acétyle. L'agitation est continuée pendant que la glace fond et ceci pendant 4 heures environ. Le produit devient jaune, puis vert brun et enfin noir.

On décompose par l'acide chlorhydrique et la glace et épuise au sulfure de carbone (il y a quelques grammes de résines noires). Après lavage des extraits deux fois à l'eau, puis séchage sur chlorure de calcium, on filtre, évapore à fond le sulfure de carbone en terminant sous vide. Il y a 12 gr de produit.

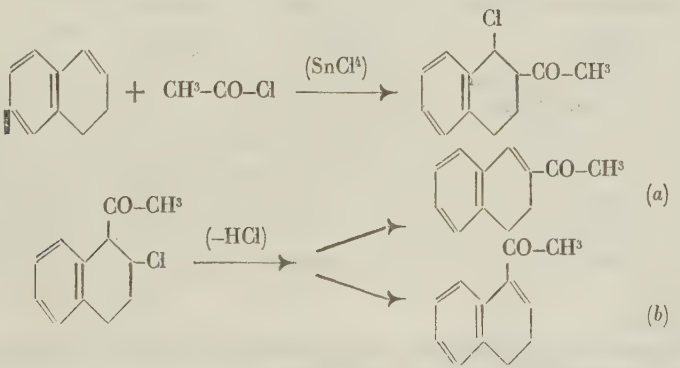
Ceux-ci sont mis à chauffer pendant trois heures et demie au bain d'huile à 180° avec 30 gr de diméthylaniline. Après refroidissement, le liquide est versé dans l'eau, la couche aqueuse extraite deux fois à l'éther, lavée avec 200 cc HCl 10 %, puis à l'eau et les extraits éthérés lavés avec 200 cc d'une solution de carbonate de soude à 10 %, puis à l'eau. Après séchage sur du chlorure de calcium, on distille l'éther puis rectifie.

1 fraction jusqu'à 150° sous 12 mm : c'est du naphtaléne;

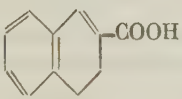
1 fraction 150°-170° sous 12 mm : c'est le dérivé acétylé liquide jaune, fonçant à la lumière;

1 fraction reste dans le ballon, c'est une résine rouge.

La réaction peut se formuler (voir aussi les travaux de Mousseron sur ce sujet (7).)



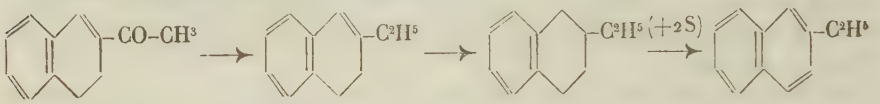
Étant donné que le carbone 1 est plus empêché (du point de vue stérique) que le carbone 2, on peut facilement prévoir que le radical $CO\text{-}CH^3$, plus volumineux que le chlore, se mettra de préférence en 2 et que la cétone obtenue aura la formule (*a*). Mousseron (7) a d'ailleurs établi la constitution de sa cétone par oxydation à l'hypochlorite qui lui a donné l'acide suivant qui est connu



J'ai établi la constitution de ma cétone de la façon suivante : réduction de Clemmensen ou de Wolf Rishner, puis réduction de la double liaison

éthylénique, et deshydrogénation de l'éthyl-2-tétraline-1-2-3-4 par le soufre en éthyl-2-naphtalène, facile à caractériser par son picrate.

La suite des réactions est la suivante :



Éthyl-2-dihydro-3-4-naphtalène. — 4 gr de cétone sont chauffés à reflux 40 heures avec 10 cc de toluène, 25 gr de zinc amalgamé et 50 cc d'acide chlorhydrique étendu de 10 cc d'eau.

On décante la couche toluénique foncée, la lave à l'eau, distille le toluène, puis le carbure qui passe entre 130° et 140° sous 15 mm (3 gr).

Éthyl-2-tétrahydronaphtalène-1-2-3-4. — On réduit avec le platine d'Adams et l'hydrogène en agitant, la solution alcoolique du produit précédent, à température ordinaire. L'absorption très lente dure 6 heures, on a absorbé environ 500 cc d'hydrogène. Après filtration, l'alcool est chassé, puis la distillation donne 2,5 gr de produit passant entre 130° et 135° sous 12 mm.

Éthyl-2-naphtalène. — 2,5 gr de produit ci-dessus sont chauffés avec 1,1 gr de soufre au bain métallique à 230°-250°, pendant 12 heures, puis on distille sur poudre de zinc. On obtient un liquide bouillant entre 132°-140° sous 15 mm, pesant 1 gr.

Le picrate a un point de fusion : 74° (littérature 72°).

Semi-carbazone de l'acétyl-2-dihydro-3-4-naphtalène.

0,5 gr de produit sont dissous dans 10 cc d'alcool à 95° ; on ajoute 1 gr de chlorhydrate de semi-carbazide et 2 cc d'une solution d'acétate de soude en solution saturée. On laisse au repos, la semi-carbazone précipite lentement au bout de quelques heures. On attend au moins 24 heures puis on essore et lave avec de l'eau pour éliminer le chlorure de sodium formé. Le produit blanc terne qui est obtenu est recristallisé dans l'alcool jusqu'à ce qu'on obtienne un point de fusion constant. Aiguilles blanches brillantes qui se ramollissent à partir de 225° et fondent à 232°-234° au bain d'acide sulfurique.

J'obtiens donc une semi-carbazone différente de celle de Mousseron, c'est la semi-carbazone de l'acétyl-1-naphtalène.

La concentration des eaux-mères des semi-carbazones réunies de plusieurs opérations donne un précipité qui recristallisé dans l'alcool fond à 175°-180° (Mousseron indique 173°) et correspond à la semi-carbazone de la cétone XI.

Oxime de l'acétyl-2-dihydro-3-4-naphtalène.

A 0,5 gr de produit dissous dans 20 cc d'alcool à 95°, on ajoute 0,5 gr de chlorhydrate d'hydroxylamine et l'on chauffe sur une plaque électrique à reflux pendant 10 heures, après avoir ajouté 3 cc d'une solution saturée à chaud de carbonate de soude. On verse ensuite, après refroidissement dans environ 50 cc d'eau et l'on entraîne tout ce qu'il y a dans l'Erlenmeyer où

s'est fait la réaction, avec de l'eau. Après repos de quelques heures un précipité apparaît, l'on essore puis recristallise dans l'alcool. On obtient des touffes d'aiguilles ayant une légère teinte rose. Le point de fusion au bain d'acide sulfurique est de 119°. Un ramollissement apparaît vers 100°.

Acétylation du Δ^1-dihydronaphtalène : 2e essai (au $SnCl^4$).

On opère sur une nouvelle fraction de 15 gr de Δ^1-dihydronaphtalène suivant le mode opératoire précédent, mais après addition de chlorure d'acétyle, on maintient seulement 1 heure dans le mélange à —10° en continuant l'agitation. On décompose par la méthode normale mais un accident ne permet de recueillir que 8 gr de produit, que l'on met à chauffer au bain d'huile à 180° avec 28 gr de diméthylaniline pendant 3 heures. Après refroidissement on verse le liquide dans l'eau et l'on épuise deux fois à l'éther, puis on traite par 200 cc d'acide chlorhydrique 10 % pour enlever l'excès de diméthylaniline. Lavé à l'eau, les extraits éthérés sont ensuite traités par une solution à 10 % de carbonate de soude, puis par l'eau et enfin séchés sur du chlorure de calcium. On évapore l'éther et rectifie.

1 fraction jusqu'à 150° sous 8 mm (un peu de naphtalène) ;
1 fraction 150°-170° sous 8 mm (2,5 gr) liquide jaune or ;
1 fraction résineuse reste dans le ballon.

Acétylation du Δ^1-dihydronaphtalène : 3e essai (au $SnCl^4$).

7,5 gr de Δ^1-dihydronaphtalène sont dissous dans 40 cc de sulfure de carbone et mélangés à 4,5 gr de chlorure d'acétyle dans un Erlenmeyer muni d'un tube à chlorure de calcium, que l'on porte dans un mélange réfrigérant à —15°. On ajoute ensuite par petites portions 10 gr de chlorure d'aluminium, en agitant fortement après chaque addition. Le produit réactionnel est laissé pendant une heure et demie dans le mélange, puis trois quarts d'heure à température ordinaire. On décompose comme d'ordinaire et l'on arrive après évaporation à fond sous vide du sulfure de carbone à 10 gr de produit.

Il faut remarquer que le rendement est meilleur que dans les deux essais précédents.

Le produit est mis à chauffer avec 30 gr de diméthylaniline pendant 7 à 8 heures au bain d'huile à 200°, puis on traite comme d'habitude. A la distillation on recueille :

1 fraction jusqu'à 155° sous 15 mm (1,4 gr) ;
1 fraction 155°-180° sous 15 mm (1,8 gr).

Il reste une quantité considérable de résines noires dans le ballon.

Semi-carbazone. — On l'a fait suivant le mode opératoire habituel. Après plusieurs cristallisations on obtient des paillettes brillantes fondant à 225°-228° au bain d'acide sulfurique après un léger ramollissement à partir de 200°.

Oxime. — Dans les mêmes conditions que pour la cétone obtenue précédemment on n'a obtenu qu'un produit huileux que l'on n'a pu cristalliser.

Acétylation du Δ^1-dihydronaphtalène : 4e essai (au $SnCl^4$).

On a essayé de condenser le Δ^1-dihydronaphtalène et le chlorure d'acétyle en présence de chlorure stannique, sans solvant. Ce procédé n'a donné aucun résultat car le seul fait d'ajouter le chlorure stannique (4 gr) dans le Δ^1-dihydronaphtalène (11 gr) produit une résinification si intense que l'on n'est pas arrivé à obtenir même une trace de produit de condensation en ajoutant ensuite le chlorure d'acétyle et en traitant suivant le mode opératoire habituel.

Acétylation du Δ^1-dihydronaphtalène : 5e essai (au $SnCl^4$).

On essaie un autre mode opératoire en vue d'obtenir un meilleur rendement.

8 gr de Δ^1-dihydronaphtalène sont mis dans un Erlenmeyer muni d'un tube à chlorure de calcium et d'une ampoule à brome, et mis dans un bain de glace. On laisse tomber, en agitant fortement goutte à goutte un mélange de 6 gr de chlorure d'acétyle et de 3 gr de chlorure stannique. Le produit brunit, après avoir été laissé pendant deux heures et demie dans la glace. Le traitement habituel conduit, après évaporation à fond sous vide du sulfure de carbone, à un produit que l'on chauffe au bain d'huile à 180° avec 20 gr de diméthylaniline. Après traitement ordinaire, on rectifie :

1 fraction jusqu'à 130° sous 15 mm : solide blanc (naphtalène) ;
1 fraction 150°-170° sous 15 mm : liquide jaune (2 gr) ;
1 fraction résineuse importante reste au fond du ballon.

Remarque. — Le rendement varie donc dans la proportion de 15 % à 25 % environ suivant le mode opératoire employé.

Redistillation de l'acétyl Δ^1-dihydronaphtalène.

Toutes les opérations donnent donc le même produit. Ayant réuni la fraction 150°-170° sous 15 mm des diverses acétylations, on a de nouveau rectifié pour avoir une fraction constituée par la cétone pure, et recueilli la partie passant entre 165° et 170° sous 12 mm dont on a fait l'analyse.

Analyse :

trouvé	C : 83,95	H : 6,30
calculé pour $C^{12}H^{12}O$	C : 83,72	H : 6,9

Déshydrogénation. — La réduction suivie d'une déshydrogénation par le soufre en quantité calculée, donne, comme précédemment du *β*-éthylnaphtalène.

d. **Condensation du Δ^1-dihydronaphtalène avec le chlorure de l'acide caprylique** (chlorure d'octanoyle) $CH^3(CH^2)^6$-CO-Cl.

Dans un Erlenmeyer muni d'un tube à chlorure de calcium, on met 8 gr de Δ^1-dihydronaphtalène dissous dans 40 cc de sulfure de carbone, puis on ajoute 10 gr de chlorure d'octanoyle, le tout est mis dans un mélange de glace et sel afin d'ajouter par petites portions 10 gr de chlorure d'alumi-

nium. La réaction est violente. Le mélange est abandonné deux heures dans le bain glacé, puis un quart d'heure à température ordinaire.

Le traitement habituel donne 12 gr de produit, mis de suite avec 30 gr de diméthylaniline, au chauffage à 180° pendant 4 heures. On décompose lave, sèche et recueille une très faible portion au-dessous de 200° sous 12 mm.

Le produit n'est pas déchloré, on le remet à chauffer pendant six heures et demie à 180° avec 40 gr de diméthylaniline, puis on traite et recueille.

1 fraction jusqu'à 150° sous 10 mm (1 cc) ;

1 fraction 155°-250° sous 8 mm, il apparaît alors de fortes vapeurs dans le ballon et la température diminue jusqu'à 180° pour remonter ensuite et ainsi de suite plusieurs fois. On rectifie de nouveau la deuxième partie et recueille :

1 fraction 155°-175° sous 12 mm (2 gr), liquide jaune or ;
1 fraction 175°-230° sous 12 mm (2 gr), liquide jaune orangé.

On n'a pas obtenu de semi-carbazone, probablement par suite d'empêchement stérique dû à la chaîne C^8.

B. Δ^2-*dihydronaphtalène-(dihydro-1-4-nophtalène ou β-dialine).*

a. **Préparation,** d'après la technique de Strauss et Lemmel (25).

Dans un Erlenmeyer muni d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome, on met 22,5 gr de sodium bien décapé en petits morceaux et l'on ajoute immédiatement goutte à goutte une solution de 15 gr de naphtalène pur dans 300 cc d'alcool absolu. Le produit est ensuite chauffé jusqu'à disparition complète du sodium (ceci demande très peu de temps).

On évapore ensuite 150 cc d'alcool puis reprend par l'eau et extrait deux fois au tétrachlorure de carbone. Après lavage avec un peu d'eau chlorhydrique, puis à l'eau (2 fois) et séchage sur chlorure de calcium, on évapore le tétrachlorure de carbone et rectifie.

Une fraction passe entre 90° et 91° sous 13-14 mm. Il y a 12 gr (78 % du rendement théorique).

Lorsqu'on le refroidit, le corps se solidifie, puis se liquéfie de nouveau à la chaleur de la main. C'est donc bien le produit (F = 25°). On recommence plusieurs fois la préparation et on obtient toujours sensiblement le même rendement.

b. **Acétylation du Δ^2-dihydronaphtalène.**

1er essai ($SnCl^4$).

A 12 gr de Δ^2-dihydronaphtalène dans un Erlenmeyer muni d'une ampoule de brome et d'un tube à chlorure de calcium, mis dans un bain de glace bien pilée, on ajoute goutte à goutte, en agitant bien, un mélange de 9 gr de chlorure d'acétyle et de 4 gr de chlorure stannique. Le produit fonce jusqu'au vert foncé. Il est laissé environ 2 heures dans la glace puis décomposé par la glace et l'acide chlorhydrique. Cette décomposition est

difficile, il faut laisser séjourner quelque temps avec de l'acide chlorhydrique concentré; puis on traite comme d'habitude; le chauffage se fait avec 30 gr de diméthylaniline fraîchement distillée, pendant 7 à 8 heures à 180°. Le traitement ordinaire conduit à un liquide brun que l'on rectifie, et recueille :

1 fraction jusqu'à 150° sous 15 mm (en partie un solide blanc : dihydronaphtalène, non entré en réaction, et du naphtalène) ;

1 fraction 155°-175° sous 15 mm : environ 1 gr de liquide jaune;

1 fraction résineuse importante reste dans le ballon.

2e essai ($SnCl^4$).

On recommence, mais en mettant les 12 gr de Δ^2-dihydronaphtalène dans environ 20 cc de sulfure de carbone (cela évitera peut-être un peu la résinification), le mélange réfrigérant étant fait de glace et sel maintenu à — 18°.

8 gr de chlorure d'acétyle et 3 gr de chlorure stannique mélangés sont ajoutés à cette température goutte à goutte en maintenant une forte agitation. On laisse ensuite remonter la température jusqu'à zéro degré (cela demande 2 heures et demi environ), puis on traite comme précédemment.

Le produit est porté 6 heures à 180° avec la diméthylaniline, puis traité comme à l'ordinaire. La rectification donne :

1 grande partie passant entre 90° et 92° sous 15 mm (dihydro n'ayant pas réagi) ;

1 fraction passant entre 165° et 175° sous 15 mm liquide jaune;

1 fraction résineuse noire dans le ballon.

Semi-carbazone. — Mêmes proportions et même mode opératoire que pour l'acétyl-Δ^1-dihydronaphtalène. Au bout de quelques heures, elle commence à précipiter. On obtient par recristallisation des plaques brillantes très blanches qui se ramollissent à partir de 200° et fondent à 228°-230° au bain d'acide sulfurique.

La concentration des eaux-mères de l'acétyl-Δ^2-dihydronaphtalène donne un corps fondant à 173°-175°.

Oxime. — Mêmes proportions et même mode opératoire que pour l'acétyl-Δ^1-dihydronaphtalène. On recristallise dans l'alcool : des touffes d'aiguilles apparaissent. Elles se ramollissent vers 100° et fondent à 113°-115° au bain d'acide sulfurique.

c. **Préparation du monoéther méthylique succinique.**

62 gr d'acide succinique mélangés avec 62 gr d'alcool méthylique absolu et 2 cc d'acide sulfurique concentré sont chauffés dans un Erlenmeyer muni d'un réfrigérant à reflux, sur une petite flamme pendant 2 heures, puis on évapore l'alcool jusqu'à 85° et ajoute ensuite au produit obtenu trois fois environ son volume d'eau, après refroidissement. L'extraction du corps se fait en six fois avec chaque fois 50 cc de tétrachlorure de carbone (le corps étant assez soluble dans l'eau) ; on sèche sur chlorure de calcium et rectifie. Le produit passe entre 88° et 90° sous 13 mm. Il s'est donc

formé le diéther (le mono devant passer environ 30° plus haut). Le corps se solidifie en se refroidissant.

Pour avoir le monoéther, on chauffe les 55 gr de diéther obtenus avec 35 gr d'acide succinique entre 200° et 250° pendant environ 20 heures, au bain d'huile, puis distille et recueille :

1 fraction jusqu'à 125° sous 18 mm (liquide) ;
1 fraction entre 125°-150° sous 18 mm (solide) (palier à 140°).

Redistille la seconde fraction et recueille :

1 fraction jusqu'à 138° sous 18 mm ;
1 fraction 138°-140° sous 18 mm (monoéther : 30 gr.).

Redistille les fractions de tête et prend :

1 fraction 90°-96° sous 20 mm (diéther liquide) ;
1 fraction intermédiaire de quantité insignifiante ;
1 fraction 138°-143° sous 18 mm (monoéther solide).

Transformation en chlorure. — 30 gr de monoéther avec 30 gr de chlorure de thionyle sont mis à réagir à froid un quart d'heure dans un Erlenmeyer muni d'un réfrigérant à reflux adapté à un absorbeur à potasse, puis après chauffage de trois quarts d'heure sur une plaque électrique, on distille :

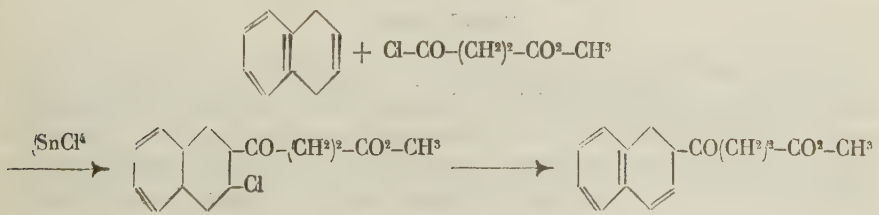
1 fraction 88°-93° sous 18 mm (liquide incolore 21 gr) ;
1 fraction supérieure reste dans le ballon.

Condensation du chlorure obtenu avec le dihydro-1-4-naphtalène. — Dans un appareil analogue à celui de l'acétylation on met 8 gr de Δ^2-dihydronaphtalène dans 20 cc de sulfure de carbone qui sont portés dans un bain glace et sel à —19°, et on ajoute goutte à goutte, avec une bonne agitation, un mélange de 10 gr du chlorure précédent et de 3 gr de chlorure stannique. On laisse 3 heures environ au bain glacé qui fond, puis on traite comme d'habitude (décomposition facile). Le chauffage pendant 10 heures avec 30 gr de diméthylaniline au bain d'huile à 180°-200° est suivi du traitement précédent. On rectifie :

1 fraction jusqu'à 180° sous 12 mm (la plus grosse partie du produit n'a pas réagi) ;
1 fraction 200°-250° sous 12 mm environ 1 gr ;
1 fraction résineuse assez considérable.

Le produit ne donne pas de semi-carbazone.

On a la suite des réactions (en théorie) :



En réalité, on obtient après saponification de la fraction 200°-250° un peu d'acide β-2-naphtoyl-propionique :

Il s'est donc produit ici aussi une déshydrogénation suivie de la condensation normale.

d. **Condensation du Δ^2-dihydronaphtalène avec le chlorure de propionyle.**

Dans le même appareil que précédemment :

10 gr. de Δ^2-dihydronaphtalène dans 20 cc de sulfure de carbone, auxquels on ajoute, à — 19°, un mélange de 5 gr de chlorure de propionyle et 3 gr de chlorure stannique. La température monte à zéro degré en 2 heures. On laisse 1/2 heure à température ordinaire, le produit est noir. Le traitement habituel conduit à une rectification donnant :

1 fraction jusqu'à 120° sous 15 mm (solide contenant du dihydronaphtalène et du naphtalène) ;

1 fraction 180°-210° sous 15 mm (environ 1 cc de liquide) ;

1 fraction résineuse dans le ballon.

Le produit ne donne pas de semi-carbazone.

e. **Condensation du Δ^2-dihydronaphtalène avec le chlorure de valéryle.**

Même appareil que précédemment.

8 gr de Δ^2-dihydronaphtalène dans 20 cc de sulfure de carbone sont maintenus à — 16° pendant l'addition d'un mélange de 5 gr de chlorure de valéryle (CH^3-$[CH^2]^3$-CO-Cl) et de 3 gr de chlorure stannique. On laisse la température remonter à zéro degré (environ 2 heures), puis on maintient 1/2 heure à température ordinaire. Le produit est noirâtre. Il se décompose difficilement par la glace et l'acide chlorhydrique. Le traitement habituel avant et après chauffage pendant 6 heures avec 25 gr de diméthylaniline fraîchement distillée conduit à :

1 fraction jusqu'à 120° sous 18 mm (solide : dihydronaphtalène avec du naphtalène) ;

1 fraction 180°-210° sous 18 mm (environ 1/2 cm^3, liquide jaune) ;

1 fraction résineuse de quelques grammes.

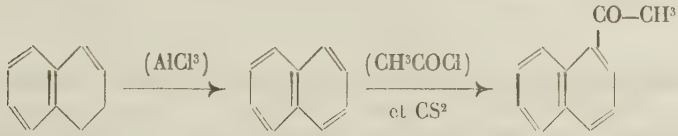
On n'obtient pas de semi-carbazone.

Conclusions.

1° Pendant l'acétylation du Δ^1-dihydronaphtalène et sous l'influence des catalyseurs : chlorure d'aluminium, chlorure stannique, il se forme : *a.* une déshydrogénation avec production de naphtalène (on en a récupéré plus ou moins dans toutes les opérations) qui s'est condensé avec le chlorure d'acétyle en milieu sulfocarbonique (26) pour donner l'acétyl-

naphtalène dont la semicarbazone moins soluble que celle de la cétone XI et quoique en plus petite proportion cristallise d'abord F : 232-234°.

La réaction est la suivante :



b. Une acétylation du Δ^1-dihydronaphtalène avec production de la cétone XI de Mousseron (7).

2° Le Δ^1-dihydronaphtalène semble donc facilement déshydrogénable en naphtalène sous l'influence des catalyseurs de Friedel Crafts, fait non encore signalé dans la littérature.

3° Le Δ^2-dihydronaphtalène sous l'influence de ces mêmes catalyseurs s'isomérise facilement en Δ^1-dihydronaphtalène puisque dans les conditions opératoires utilisées on obtient toujours la même semicarbazone. Il se déshydrogène également très facilement en naphtalène (après isomérisation en dérivé Δ^1-dihydro) donnant lui aussi l'acétyl-1-naphtalène de Darzens.

4° Les points de fusion un peu différents de ces semicarbazones sont dus à leur purification plus ou moins poussée (mélange avec celle de la cétone XI).

5° Étant donné le faible rendement de la réaction en cétone XI je n'ai pu effectuer les condensations suivant les réactions XIII, XIV et XV.

II. *Étude de quelques octahydro-naphtalènes.*

A. Préparation des décalols à partir des naphtols.

a. *β.* Décalols.

On emploie comme catalyseur d'hydrogénation le nickel de Raney.

Préparation du nickel Raney.

Dans un ballon à col large et court on met 700 cc de soude pure à 30 % (36° B) puis on ajoute, sous une bonne hotte, peu à peu, 100 gr d'alliage de Raney. Il y a de fortes mousses et pour ajouter l'alliage on attend qu'elles aient disparu.

Lorsque tout est ajouté, on chauffe au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement d'hydrogène (environ une bonne demi-heure), puis on décante,

lave à l'eau distillée par petites portions de 100 à 150 cc jusqu'à ce que 100 cc d'eau décantée exigent 1 à 2 gouttes d'acide chlorhydrique pour leur neutralisation en présence d'hélianthine. On met alors le produit dans un flacon bouché, en le conservant sous l'eau car le nickel RANEY s'enflamme à l'air.

Hydrogénation du β-naphtol en présence de cyclohexane.

On met dans l'autoclave 80 gr de β-naphtol dans 180 cc de cyclohexane et un peu de nickel RANEY (qu'on lave, puis sèche à l'alcool, puis avec 30 cc de cyclohexane).

L'hydrogène est mis sous pression de 120 kg à température ambiante. On chauffe, à partir de 120° la pression diminue, donc l'hydrogénation commence. On chauffe jusqu'à 135°, la pression diminue à 10 kg à chaud; elle est nulle à 25° (on a ainsi introduit environ 300 cc d'hydrogène).

La bombe est rechargée à 120 kg et le chauffage est maintenu à 145° puis à 160°. L'hydrogénation se fait très lentement, la pression ne descendant qu'à 115 kg. On monte alors à 163°, la pression monte à 135 kg puis redescend à 90 kg à 100°. La température croissant jusqu'à 200°-220° la pression diminue alors; elle se trouve à 15 kg à température ambiante.

On vide l'autoclave, lave à l'éther, filtre le nickel, évapore l'éther au bain-marie puis distille sous vide.

1 fraction jusqu'à 95° sous 14 mm (environ 10 cc) c'est un mélange de tétraline et de décaline;

1 fraction 95°-110° (10 cc environ) sans palier (décalol);

1 fraction 110°-140° sous 14 mm (sans palier);

1 fraction 140°-155° sous 14 mm (tétralols à 148° et 152°).

Cette dernière fraction est redistillée, on recueille :

1 fraction jusqu'à 145° sous 16 mm;

1 fraction 145°-155° sous 16 mm (points fixes 148° et 152°).

Pour séparer les deux tétralols on reprend la fraction par l'éther et épuise en trois fois avec 100 cc de soude à 10 % chaque fois et rince ensuite à l'eau.

L'aryltétralol passe à l'état de sel de sodium dans la couche sodique. On le précipite par l'acide chlorhydrique concentré. Après extraction à l'éther, cette couche éthérée est lavée à l'eau, séchée sur chlorure de calcium puis rectifiée après évaporation de l'éther. On recueille l'ar-β-tétralol.

1 fraction 148°-152° sous 12 mm (poids 10 gr) corps solide cristallisé blanc.

L'ac-β-tétralol est resté dans la couche éthérée que l'on sèche sur chlorure de calcium et rectifie.

L'ac-β-tétralol passe entre 138° et 145° sous 12 mm; corps liquide légèrement jaune. Poids : 38 gr.

Il y a donc 4 fois plus d'ac que d'ar-β-tétralol.

Hydrogénation du β-naphtol sans solvant selon la technique de L. PALFRAY.

J'ai fait de nombreux essais en faisant varier les conditions de température afin de voir l'influence de celle-ci sur les produits obtenus :

Premier essai : 60 gr de *β*-naphtol dans l'autoclave avec quelques grammes de nickel RANEY lavé et séché à l'alcool.

Pression initiale 55 kg (hydrogène) à température ambiante.
La température est portée à 110° puis 135°, la pression diminue à 20 kg.
Recharge à 52 kg, température monte à 150°, pression diminue à 27 kg;
Recharge à 52 kg, température monte à 155°, pression diminue à 30 kg;
Recharge à 50 kg, température monte à 150°, pression diminue; à température ambiante elle est de 20 kg.
On vide l'appareil, rince à l'éther, filtre, évapore l'éther, rectifie :
1 fraction jusqu'à 145° sous 25 mm : 13 gr (cristallise);
1 fraction supérieure à 143° sous 25 mm : tétralols,
donc très peu de décalol.

Deuxième essai : 100 gr. de β-naphtol avec le nickel RANEY séché sont mis dans l'autoclave.

A température ambiante, on charge à 52 kg.

La température monte à 115°, la pression monte à 65 kg;
La température monte à 125°, la pression diminue à 15 kg.
Recharge à 50 kg, la température monte à 135°, la pression diminue à 20 kg;
Recharge à 50 kg, la température monte à 145°, la pression diminue à 20 kg;
Recharge à 45 kg, la température monte à 153°, la pression diminue à 30 kg;
Recharge à 45 kg, la température monte à 155°, la pression diminue à 15 kg;
Recharge à 45 kg à la température ambiante, la pression est de 5 kg.

On recharge une autre fois à 25 kg la température étant maintenue à 130° il y a encore un peu d'hydrogénation, mais à 160° la pression reste inchangée pendant plusieurs heures.
On vide la bombe après refroidissement, lave à l'alcool, filtre, évapore l'alcool puis rectifie.

1 fraction jusqu'à 130° sous 12 mm (cristallisée : 29 gr);
1 fraction 130°-150° sous 12 mm (point fixe vers 134° — ce sont les tétralols).

Les tétralols des deux opérations précédentes sont réunis, puis on sépare les deux formes par la soude à 10 % et l'on recueille par distillation :

L'ac-β-tétralol entre 132° et 140° sous 12 mm (67 gr); il cristallise peu à peu.

L'ar-β-tétralol entre 145° et 150° sous 12 mm (5 gr).

L'hydrogénation sans solvant semble avoir favorisé la formation d

l'ac-β-tétralol au dépend de l'ar. Cela peut venir aussi de ce que les deux derniers essais ont été faits à une pression plus basse que celle d'hydrogénation avec solvant.

Troisième essai : dans la bombe on met 125 gr de β-naphtol avec du nickel de RANEY séché à l'éther et dans le vide.

On charge à 140 kg à température ambiante.

La température est portée à 135° et la pression à 150 kg pour diminuer à 25 kg si on maintient cette température.

On recharge à 135 kg, l'hydrogénation se faisant lentement on maintient à 145°-150°, puis à 165°, la pression diminue à 25 kg.

Après avoir rechargé à 130 kg, un défaut de surveillance amène la température à 180°, la pression diminue à 70 kg à 25°.

On recharge à 130 kg à température ambiante, celle-ci montant à 180°, la pression diminue à 80 kg à 20°.

L'appareil est vidé, puis on traite comme d'habitude et rectifie :

1 fraction jusqu'à 115° sous 15 mm (environ 10 cc) liquide à odeur de décaline et de tétraline (un excès de chauffage produit une déshydratation puis il y a hydrogénation).

(1) 1 fraction 115°-125° sous 15 mm. (cristallise au refroidissement) (décalols).

(2) 1 fraction 125°-150° sous 18-20 mm : tétralols.

Refractionne la deuxième partie et recueille :

1 fraction 126°-132° sous 18-20 mm (84 gr).

Quatrième essai : 110 gr. de β-naphtol sont mis dans l'autoclave avec le nickel RANEY bien sec.

La pression est de 115 kg à température ambiante. Elle diminue à 20 kg lorsqu'on monte à 163°.

On recharge à 125 kg à cette température ; on a 55 kg à 20°.

On recharge à 125 kg la température montant à 215°, la pression diminue à 35 kg à 175°. En rechargeant à 120 kg et maintenant la température vers 170°, la pression ne change que très peu. On vide l'appareil comme précédemment.

(1) 1 faible fraction jusqu'à 115° sous 15 mm (décaline et tétraline).

(2) 1 fraction 115°-125° sous 15 mm (décalols).

(3) 1 fraction au-dessus de 125° sous 15 mm (laissée dans le ballon).

La seconde fraction est rectifiée et l'on recueille :

1 fraction 120°-125° sous 15 mm qui est le décalol (77 gr) cristallisé.

Les tétralols des deux opérations sont réunis par l'éther, traités par la soude pour les séparer, et l'on recueille séparément :

L'ac-β-tétralol passant entre 130° et 135° sous 12 mm (24 gr) qui cristallise ;

L'ar-β-tétralol passant vers 150° sous 15 mm (3 gr).

Cinquième essai : 250 gr de β-naphtol avec le nickel RANEY bien sec, sont mis dans l'autoclave.

On maintient dans cet essai la température inférieure à 155° pour éviter la déshydratation donnant la décaline et la tétraline après hydrogénation.

On charge l'autoclave à 145 kg à température ambiante. Celle-ci montant à 130°, la pression descend à 50 kg à 20°.

Rechargé à 145 kg l'autoclave donne 25 kg de pression en maintenant la température à 130°. Toujours à cette température, il y a un nouveau passage de 145 kg à 40 kg, puis de 140 kg à 60 kg à 110°, et de 140 kg à 70 kg à température ambiante.

Après avoir rechargé à 140 kg, l'hydrogénation semblant plus lente, on monte à 150°, la pression diminue à 20 kg lorsqu'on est à 20°. Elle passe de nouveau de 140 kg à 30 kg si l'on maintient 150°, puis que l'on refroidisse à 20°.

On vide la bombe, c'est un liquide sirupeux; après lavage à l'alcool, filtration du nickel et évaporation, on rectifie :

1 fraction inférieure à 140° sous 15 mm;
1 fraction 140°-155° sous 15 mm;
1 fraction très noire dans le fond du ballon (1 à 2 gr),
puis refractionne la première fraction et recueille :
1 fraction jusqu'à 120° sous 15 mm (environ 5 cc) donc très peu de produit de tête;
1 fraction 122°-127° sous 15 mm (décalols : 39 gr).

On amorce la cristallisation par du β-décalol (F = 105°); elle commence immédiatement, on laisse cristalliser pendant 24 heures puis on essore.

La partie liquide est de 28 gr.

La partie solide est de 18 gr.

Le produit passant au-dessus de 130° dans le second fractionnement est ajouté à la fraction 140°-155°.

On reprend le tout par l'éther, puis on traite avec la soude 10 % pour séparer les deux tétralols (à noter que le séchage de ces corps sur le sulfate de soude anhydre se fait très mal).

On rectifie et recueille :

L'ac-β-tétralol entre 138° et 143° sous 18 mm (25 gr) qui cristallise peu à peu;

L'ac-β-tétralol entre 145° et 150° sous 15 mm (77 gr) produit cristallisé.

Dans cette opération, il y a deux fois plus d'ar-β-tétralol que d'ac-β-tétralol. Le mode opératoire a donc certainement une influence.

CONCLUSION. — Je conclus des essais précédents que le commencement de l'hydrogénation se fait vers 130°-135° sous une pression de 70 kg environ. Elle se termine en maintenant la température entre 140° et 150° avec une pression de 140 à 150 kg environ.

Il faut éviter une température dépassant 160° car on a alors formation de tétraline et de décaline venant de la déshydratation des tétralols et

décalols formés, puis hydrogénation des produits de déshydratation obtenus. Ce fait est confirmé par la présence de gouttelettes d'eau dans l'autoclave lorsqu'on le vide.

b. **α-décalols.**

Hydrogénation de l'α-naphtol en présence de cyclohexane.

60 gr d'α-naphtol sont dissous dans 100 cc de cyclohexane et mis dans l'autoclave avec du nickel Raney séché et entraîné avec 20 cc de cyclohexane.

On charge l'autoclave à 120 kg à température ambiante. Le chauffage donne une température de 136° puis 150° qui, maintenue quelques heures, amène la pression à 60 kg, puis à 26 kg à 20°.

L'hydrogénation apparaît plus difficile que pour le β-naphtol.

Après avoir rechargé à 75 kg on monte progressivement à 210°, la pression diminue jusqu'à être nulle (l'autoclave perd un peu). On vide l'appareil et opère comme pour le β-naphtol.

La rectification donne :

1 fraction jusqu'à 95° sous 12 mm;
1 fraction 95°-130° sous 12 mm, ce sont les décalols;
1 fraction 130°-145° sous 12 mm, ce sont les tétralols.

On redistille la première fraction et recueille :

1 fraction jusqu'à 85° sous 12 mm (7 gr décaline et tétraline);
1 fraction 85°-130° sous 12 mm (ajoutée à la fraction 95°-130°) (au total : 30 gr).

La troisième fraction est traitée par la soude à 10 % et l'on obtient finalement :

L'ac-α-tétralol liquide passant entre 130° et 135° sous 15 mm (12 gr);
L'ar-α-tétralol solide passant entre 140° et 145° sous 15 mm (3 gr).

Hydrogénation de l'α-naphtol sans solvant suivant la technique de L. Palfray.

Premier essai : 60 gr d'α-naphtol sont mis dans l'autoclave avec du nickel Raney préalablement séché à l'alcool (on ne peut que difficilement sécher à l'éther car il y a inflammation spontanée à l'air, lorsque le corps est sec).

On charge à 70 kg à température ambiante, la température atteignant 140°, l'hydrogénation commence et la pression tombe à 15 kg. On recharge à 70 kg, puis elle diminue à 25 kg à 20°. Une nouvelle charge à 75 kg descend à 50 kg lorsqu'on a chauffé progressivement jusqu'à 245° (température certainement trop forte car il faut craindre la déshydratation).

Après avoir vidé l'autoclave et traité, on recueille :

1 fraction entre 85° et 90° sous 13 mm : c'est la décaline (liquide à odeur caractéristique);

1 fraction 90°-110° sous 13 mm (au total 37 gr des deux premières fractions) ;

1 fraction 110° sous 12-13 mm qui cristallise et semble être le décalol.

Deuxième essai : 60 gr d'α-naphtol et du nickel RANEY sont mis dans l'autoclave. La pression portée à 70 kg à 20° redevient nulle à cette température en portant à 130°-135°. On charge à 65 kg et chauffe à 145°, un accident oblige à vider la bombe. On recueille :

1 fraction 95°-105° sous 15 mm : 30 gr (en grande partie du décalol) ;

1 fraction 105°-145° sous 15 mm. points fixes 134° et 147° : les tétralols.

On sépare par la soude à 10 % et recueille :

L'ac-α-tétralol entre 135° et 140° sous 15 mm (10 gr) ;

L'ar-α-tétralol entre 140° et 145° sous 15 mm (2 gr).

Dans les deux opérations où l'on a obtenu des tétralols, le poids de l'ac est de quatre à cinq fois supérieur à celui de l'ar.

Troisième essai : on opère avec 60 gr d'α-naphtol. La température est maintenue inférieure à 160° et on recharge la bombe à 60 kg plusieurs fois jusqu'à ce qu'il n'y ait plus hydrogénation. On recueille :

1 fraction 100°-105° sous 12 mm (32 gr), c'est le décalol ;

1 fraction supérieure à 110° sous 12 mm, les tétralols.

A remarquer qu'il n'y a pas eu de décaline, donc pas de déshydratation, la température étant maintenue inférieure à 160°.

Quatrième essai : une nouvelle hydrogénation dans les mêmes conditions, mais en maintenant la température de 150°-155° pendant la plus grande partie de l'opération, conduit à partir de 100 gr d'α-naphtol à :

1 fraction 85°-95° sous 10 mm : 44 gr ;

1 fraction supérieure à 95° sous 10 mm : tétralols.

Les tétralols des deux dernières opérations réunis conduisent, après séparation par la soude à 10 %, à 16 gr d'ar-α-tétralol et 30 gr d'ac-α-tétralol. On a donc ici le rapport 1/2.

On réunit les premières fractions de toutes les hydrogénations (sauf celle passant à 110° sous 12 mm qui est cristallisée) et rectifie de nouveau ces liquides.

1 fraction jusqu'à 95° sous 10 mm ;

1 fraction 95°-145° sous 10 mm sans point fixe.

Les deux fractions ne cristallisent pas, on redistille de nouveau et recueille :

1 fraction jusqu'à 95° sous 12 mm (points fixes entre 84° et 87° 160 gr), c'est un mélange de tétraline, décaline et de décalols ;

1 fraction 95°-140° sous 12 mm (25 gr) on n'a pas de palier, donc un mélange.

REMARQUE. — Dans la seconde opération, nous avons eu le décalol cristallisé et c'est la seule fois où la température est montée bien au-dessus de 200°.

Cinquième essai : on opère sur 225 gr d'α-naphtol, en maintenant la température le plus possible vers 150° et 170° et vers la fin en montant vers 220°-230°. La bombe étant rechargée chaque fois à 105-110 kg jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'absorption.

Après traitement, on rectifie :

1 fraction 90°-105° (palier vers 90°-95°) sous 15 mm (88 gr liquide incolore) ;

1 fraction 105°-130° sous 15 mm : 20 gr ;

1 fraction 140°-160° (palier vers 145°-150°) (90 gr),

la dernière fraction est traitée par la soude à 10 % et l'on recueille :

L'ac-α-tétralol passant entre 135° et 140° sous 15 mm (7 gr), c'est un liquide ;

L'ar-α-tétralol passant entre 140° et 145° sous 15 mm (73 gr).

On remarque qu'il y a dix fois plus d'ar que d'ac-α-tétralol, cela peut provenir de la température à laquelle on a opéré.

On redistille les fractions inférieures et recueille ainsi 108 gr de décaline passant entre 88° et 98° sous 18 mm.

On a trop chauffé, il y a eu une forte déshydratation.

Sixième essai : l'opération porte sur 100 gr d'α-naphtol et la température est maintenue inférieure à 190°, la pression variant entre 135 kg et 60 kg à 20°. Le traitement donne :

1 fraction jusqu'à 120° sous 14 mm (liquide blanc sentant la décaline) ;

1 fraction 120°-140° sous 14 mm ; tétralols.

Lorsqu'on ouvre l'autoclave il y a des bulles d'eau dans le liquide visqueux que l'on sort ; il y a encore eu déshydratation, la température étant trop haute.

Septième essai : on opère sur 100 gr d'α-naphtol, à une température inférieure à 170° et à une pression variant entre 120 kg et 80 kg à 20°. La rectification donne :

1 fraction 80°-90° sous 15 mm : décaline mais petite quantité ;

1 fraction 125°-145° sous 15 mm (points fixes 138° et 146°) ce sont les tétralols.

Les tétralols sont séparés ultérieurement par la soude à 10 %.

Conclusion. — Il faut donc conclure que le mode opératoire le meilleur est celui décrit au premier essai d'hydrogénation sans solvant.

B. Séparation des décalols.

a. *β*-**décalols** (voir la publication de Mlles Carquil et Tsatsas (27).

Premier essai : 84 gr de décalols sont essorés jusqu'à ce qu'il ne cristallise plus rien dans la fiole à essorer par essorages successifs. Les cristaux sont séchés entre deux papiers filtres, puis le point de fusion est pris : 93° c'est le dérivé cis qui n'est pas pur et qu'on recristallise dans l'alcool — F = 105°.

On essore de même encore 77 gr de décalols.

On prend cinq grammes de produit visqueux se trouvant dans l'essoreuse et on les met à chauffer au bain d'huile vers 110°-120° dans un Erlenmeyer muni d'un réfrigérant à reflux avec 5 gr d'anhydride phtalique, pendant 3 à 4 heures. On râcle ensuite l'anhydride qui s'est sublimé sur les parois et chauffe quelques minutes; puis le lendemain durant 6 heures.

Le tout est dissout dans l'éther et l'on extrait avec une solution de carbonate de soude diluée pour éliminer l'excès d'anhydride. Le phtalate est reprécipité par l'acide chlorhydrique concentré. Un produit huileux brun surnage une solution blanche trouble qui est extraite deux fois à l'éther de pétrole, il apparaît une partie insoluble brun pâle qui est filtrée.

On évapore à fond l'éther de pétrole, il reste un liquide qui se prend en cristaux au refroidissement et que l'on saponifie en chauffant au bain-marie avec 50 cc de soude à 10 %. Il se sépare une huile brune; on continue à chauffer quelques heures à reflux puis extrait à l'éther après refroidissement, sèche sur chlorure de calcium, évapore l'éther.

Le produit obtenu est chauffé à 100°-110° au bain d'huile avec 2 gr d'acide oxalique dans un Erlenmeyer muni d'un réfrigérant à reflux. Après refroidissement on reprend par l'éther, extrait avec une solution diluée de carbonate de soude pour séparer le produit non transformé. Après lavage à l'eau et séchage, on a un liquide jaune brun où cristallise un peu de produit mais trop peu pour pouvoir l'étudier.

La partie filtrée est saponifiée par 75 cc de soude à 10 % en chauffant à reflux pendant quelques heures. Après refroidissement on extrait à l'éther, traite pour obtenir environ 1 gr de produit cristallisé qui est mis à chauffer à reflux pendant neuf heures avec 50 cc de benzène et 1 gr de chlorure de para-nitrobenzoyle. On traite ensuite par 100 cc de soude à 5 %, il se forme une émulsion que l'on ne peut détruire.

On recommence alors une seconde opération sur 15 gr de produit.

Deuxième essai : même mode opératoire que dans le premier essai mais en prenant 15 gr de décalols visqueux et 15 gr d'anhydride phtalique. On chauffe pendant 12 heures à 110°-120° et traite.

La partie soluble dans l'éther de pétrole est saponifiée par 100 cc de soude à 10 % en chauffant pendant deux heures et demie. On recristallise les cristaux, obtenus après essorage, dans l'alcool F = 105° (décalol cis). La partie liquide essorée est chauffée à 100°-110° avec 5 gr d'acide oxalique pendant 5 à 6 heures. Après traitement on a un liquide jaune brun visqueux laissant cristalliser un peu de produit après plusieurs jours. On essore et recristallise dans l'alcool : F = 140°.

La partie insoluble dans l'éther de pétrole est saponifiée avec 150 cc de soude à 10 % par chauffage à reflux pendant deux heures et demie puis traitée et transformée en para-nitrobenzoate avec 20 cc de benzène et 6 gr 6 de chlorure de para-nitrobenzoyle. Après traitement à la soude à 5 % et extraction au benzène, la partie soluble dans le benzène donne un produit qui cristallise au bout de deux jours; il est recristallisé dans l'éther de pétrole : F = 110° et recristallisé dans le benzène : F = 75°-78°.

Les cristaux insolubles sont saponifiés avec 100 cc de soude à 10 % par chauffage pendant 6 heures. Après traitement le produit cristallise. On

recristallise dans l'éther de pétrole; le point de fusion est 75° au bain d'acide sulfurique. C'est le dérivé trans.

Troisième essai : on recommence sur 50 gr de produit.

Le chauffage avec l'anhydride phtalique (50 gr) est fait vers 120°-130° pour essayer d'avoir un meilleur rendement.

La partie insoluble dans l'éther de pétrole donne après séparation par le para-nitrobenzoate, et saponification, un liquide blanc très visqueux passant à 215° sous 15 mm, à odeur de décalol.

La partie soluble dans l'éther de pétrole donne après saponification : un solide qui, recristallisé dans l'alcool, a un point de fusion de 105° au bain d'acide sulfurique : décalol cis; et une partie liquide qui est traitée par l'acide oxalique; on n'obtient pas d'oxalate bien cristallisé.

b. **α-décalols.**

On essore la partie cristallisée (Eb_{18} : 110°) et recristallise dans l'alcool jusqu'à avoir un point de fusion constant : F = 52° au bain d'acide sulfurique.

Déshydratation par l'anhydride phosphorique.

Par chauffage sous vide avec l'anhydride phosphorique, ces cristaux donnent un liquide légèrement fluorescent passant entre 80° et 90° sous 15 mm.

Par redistillation, le liquide blanc très clair passe sous 18 mm à 80°-85° (environ 1 gr 5).

La partie visqueuse dans la fiole est en quantité trop faible pour être étudiée.

C. **Déshydratation du β-décalol** (F = 105°).

a. **Cis :** *Première méthode,* Leroux (28).

30 gr de β-décalol (1 mol) sont mis dans un Erlenmeyer avec 40 gr de sulfate acide de potassium (1 mol 5) et chauffés pendant 5 heures vers 200°. On traite ensuite par l'eau, après refroidissement, pour dissoudre l'excès de sulfate, puis extrait deux fois à l'éther, sèche sur chlorure de calcium évapore l'éther. Le produit se prend en masse : il n'y a pas eu déshydratation.

Les dernières traces d'éther sont alors éliminées sous vide, puis le produit est chauffé avec 40 gr de sulfate acide de potassium à flamme nue, avec un thermomètre plongeant dans le produit, pendant 24 heures environ. Il noircit fortement. Par traitement ordinaire on arrive à un liquide blanc passant entre 73° et 80° sous 12 mm. C'est l'octaline cis :

Deuxième méthode.

18 gr β-décalol sont mis dans un ballon à distiller à colonne avec un léger excès d'anhydride phosphorique. On chauffe doucement en faisant le vide à la trompe. Il y a déshydratation facilement et il passe :

1 fraction 82°-87° sous 18 mm (22 gr).

Liquide trouble blanc ayant une légère fluorescence jaune vert. Le contenu du ballon mousse beaucoup vers la fin et devient brun puis noir. Il y a entraînement d'eau et d'acide phosphorique pendant la distillation. On rectifie de nouveau et recueille :

1 fraction 85°-87° sous 20 mm, liquide clair incolore.

b. **Trans** (F = 75°).

On chauffe en faisant le vide, un mélange de β-décalol trans avec la quantité suffisante d'anhydride phosphorique. On recueille après une seconde distillation :

1 fraction 80°-85° sous 15 mm (15 gr),

liquide blanc ayant une très légère fluorescence verte.

D. **Para-nitrobenzonates des β-décalols.**

2 gr de la partie cristallisée (F = 105°) sont mis à chauffer à reflux pendant 10 heures avec 2 gr de chlorure de ρ-nitrobenzoyle et 40 cc de benzène, puis le produit obtenu est traité par 100 cc de soude à 50 %. On extrait les eaux-mères au benzène, lave à l'eau, sèche sur chlorure de calcium, enlève le benzène. Il cristallise un produit que l'on recristallise dans l'éther de pétrole jusqu'à point de fusion constant : F = 82°-84° (au bain d'acide sulfurique).

2 gr de la partie liquide sont traités de même. La cristallisation dans l'éther de pétrole est difficile. On emploie l'alcool et on a ainsi des touffes d'aiguilles blanches un peu beiges, fondant à 120°-125° au bain d'acide sulfurique.

E. **Condensation de la cis octaline avec le benzène** en présence de chlorure d'aluminium.

15 gr d'octaline dissous dans 50 gr de benzène pur, mis dans un Erlenmeyer muni d'un tube à chlorure de calcium, sont additionnés de 10 gr de chlorure d'aluminium finement pulvérisé, en agitant de temps en temps à la main, dans l'espace de quinze minutes. Puis on laisse au repos pendant quinze minutes et décompose comme d'habitude. La couche benzénique est décantée puis lavée à l'eau, séchée sur sulfate de soude anhydre. Après

avoir chassé le benzène on distille la fraction 170°-180° sous 20 mm : 5 gr, qui est redistillée : 175°-176° sous 20 mm : 3 gr.

C'est la 2-phényldécaline (XXXVI) liquide, assez visqueuse, légèrement jaune. Gyson (29) l'a obtenu sous forme d'un liquide vert à fluorescence bleue; cette fluorescence est probablement due à des impuretés.

Poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène :

Trouvé : 209;
Calculé pour $C^{16}H^{22}$: 214,

la fraction supérieure de distillation est constituée par les polymères de l'octaline.

Déshydrogénation : 2 gr d'hydrocarbure précédent sont chauffés pendant 20 heures au bain métallique à 330° avec 0 gr 5 de platine d'Adams obtenus par réduction préalable de l'oxyde.

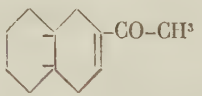
On reprend à l'éther la masse semi-solide, et filtre pour séparer le catalyseur. En chassant l'éther, le produit cristallise. On recristallise trois fois dans l'alcool et l'on obtient 0 gr 1 environ de β-phénylnaphtalène caractérisé par son point de fusion.

F. Acétylation des octalines.

a. **Cis** (déshydratation du cis β-décalol).

14 gr d'octaline sont mis dans un Erlenmeyer muni d'une ampoule à brome et d'un tube à chlorure de calcium. On ajoute, en maintenant dans un bain de glace, 5 gr de chlorure stannique, puis, goutte à goutte, en agitant bien 9 gr de chlorure d'acétyle. On laisse trois heures dans le bain de glace fondante en agitant de temps en temps puis décompose et chauffe à 180° avec 33 gr de diméthylaniline, puis traite, en rectifiant à la fin :

1 fraction jusqu'à 120° sous 17 mm : 5 gr;
1 fraction 130°-140° sous 17 mm : 7 gr,



liquide jaune fonçant à la lumière, c'est le cis acétyl 2-octahydronaphtalène 1-4-5-6-7-8-9-10.

Semi-carbazone. — En suivant le mode opératoire habituel, on obtient des plaques blanches, se ramollissant vers 190° et fondant à 193° au bain d'acide sulfurique. *Analyse :* N. Trouvé : 17.56.

Calculé pour C^{13}-$H^{21}ON^3$: 17,87.

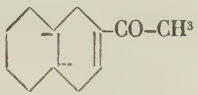
Oxime. — On n'obtient qu'un produit huileux, ne pouvant cristalliser.

b. **Trans** (déshydratation du trans β-décalol) [F = 75°].

On suit le même mode opératoire que pour l'octaline cis en partant de 10 gr d'octaline trans.

On recueille :

1 fraction jusqu'à 135° sous 18 mm;
1 fraction 138°-145° sous 18 mm (3 gr 5),



liquide jaune fonçant à l'air; c'est le trans acétyl-2-octahydronaphtalène 1-4-5-6-7-8-9-10.

Semi-carbazone : lente à se produire, on la recristallise dans l'alcool : plaques blanches : F = 205°.

Analyse : N. Trouvé : 17,23. Calculé pour $C^{13}N^{21}ON^3$: 17,87.

G. $\Delta^{9\text{-}10}$-Octaline.

a. **Préparation.** — Quand on déshydrate le β ou l'α-décalol sans précaution avec l'anhydride phosphorique, on obtient quantitativement la $\Delta^{9\text{-}10}$ octaline. (Isomérisation totale). Car l'hydrocarbure obtenu qui passe entre 85°-86° sous 15 mm, ne donne qu'un seul dibromure par traitement, en solution chloroformique à — 10°, par le brome.

Ce dibromure fond à 145° après recristallisation dans l'éther de pétrole d'où il cristallise en magnifiques losanges incolores transparents.

Le fait est conforme aux observations de Campdell (18).

b. **Condensation de la $\Delta^{9\text{-}10}$ octaline avec le benzène** en présence de chlorure d'aluminium.

On condense dans un Erlenmeyer muni d'un tube à chlorure de calcium 15 gr d'octaline avec 50 cc de benzène en ajoutant dans l'espace de 10 minutes 10 gr de chlorure d'aluminium. La réaction produit une élévation de température jusqu'à 30°-35°.

Après refroidissement on traite et distille :

1 fraction entre 227° et 231° sous 17 mm (11 gr),
liquide visqueux légèrement coloré en jaune.

Poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène :

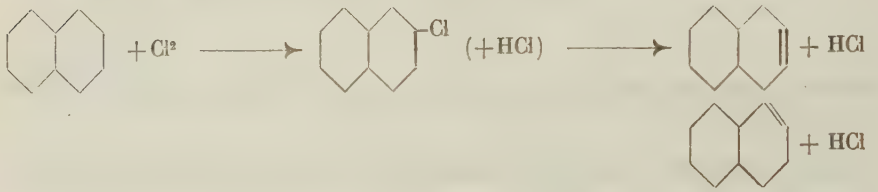
Calculé pour $C^{20}H^{32}$: 272. Trouvé : 264.

C'est le dimère de formule probable

III. *Préparation de l'octaline de Borsche et Lange et ses réactions.*

a. Préparation.

D'après le schéma suivant on fait *la préparation* de l'octaline :



α. *Décaline.* — On distille de la décaline et recueille la fraction 180°-190° sous pression normale.

β. *Chloruration de la décaline.* — Dans un ballon à fond rond, on met 200 gr de décaline et l'on porte au bain-marie à 60° pendant tout le temps de la chloruration. Le courant de chlore passe de manière qu'on puisse compter les bulles; l'absorption est assez lente.

Quant 52 gr de chlore sont absorbés on fractionne et recueille :

1 fraction de tête jusqu'à 110° sous 15 mm : 107 gr (de la décaline n'ayant pas réagi) ;

1 fraction 110°-120° sous 15 mm : 70 gr (2-chlordécaline) ;
1 fraction 120°-190° sous 15 mm : 67 gr (dérivés polychlorés).

On redistille la fraction 110°-120° et recueille :

1 fraction jusqu'à 100° sous 9 mm : 7 gr (rajoutée à la première) ;
1 fraction 100°-105° sous 9 mm : 42 gr (2-chlordécaline) ;
1 fraction 105°-120° sous 9 mm : 19 gr (ajoutée à la troisième).

Le produit récupéré est remis à chlorer avec 186 gr de décaline pure, en ajoutant un grain d'iode comme catalyseur, mais en opérant à 20°. Le passage du chlore produit un échauffement. De temps en temps on expose le produit au soleil ce qui active la réaction.

On recueille par distillation 63 gr de 2-chlordécaline.

L'opération, recommencée plusieurs fois, donne toujours de la décaline, de la 2-chlordécaline (avec un rendement varié de 20 à 40 %) et des dérivés polychlorés desquels on retire le dérivé dichloré passant entre 140° et 150° sous 13/15 mm et servant à obtenir l'hexaline.

γ. *Transformation de la 2-chlordécaline en octaline.* — 42 gr de 2-chlordécaline sont chauffés à reflux sur petite flamme pendant deux heures avec 42 gr d'aniline. On laisse refroidir, puis fait passer le produit dans un ballon de 2 litres avec 500 cc d'une solution saturée à froid d'acide oxalique.

Après entraînement à la vapeur, il se sépare une huile jaune qu'on décante. La solution aqueuse est extraite avec un peu d'éther. Les extraits

éthérés sont séchés sur du carbonate de potassium; puis on évapore l'éther et rectifie :

1 faible fraction jusqu'à 70° sous 12 mm (quelques grammes);

1 fraction 70°-80° sous 12 mm (20 gr, la plus grande partie passant entre 74° et 76°).

Remarque. — L'opération, recommencée plusieurs fois, a montré que la quantité de produit non déchloré augmente fortement lorsqu'on travaille avec de l'aniline humide, non fraîchement distillée.

Le produit passant entre 70° et 80° sous 12 mm contient de l'aniline, il faut donc laver les extraits éthérés avec de l'acide chlorhydrique à 10 % en quantité suffisante.

b. **Acétylation de l'octaline de Borsche et Lange et condensations.**

Méthode au chlorure stannique.

Dans l'appareil décrit pour les acétylations précédentes on met 15 gr d'octaline dissoute dans 100 cc de sulfure de carbone et 30 gr de chlorure stannique, le tout étant refroidi dans un mélange glace et sel à — 12°. Après addition goutte à goutte de 10 gr de chlorure d'acétyle, on laisse une heure entre — 12° et — 10° puis on décompose comme à l'ordinaire, traite avec 50 gr de diméthylaniline les 20 gr de produit obtenu, pendant trois heures à 180°; puis en suivant le mode opératoire habituel, on arrive à la distillation qui donne :

1 fraction 70°-125° sous 8 mm (8 gr, surtout de l'octaline);

1 fraction 125°-145° sous 8 mm (liquide jaune foncant à la lumière . 5 gr).

Semi-carbazone. — Elle fond à 225° au bain d'acide sulfurique, après ramollissement vers 220°.

Oxime. — Elle n'est pas cristallisable, mais huileuse.

Méthode au chlorure d'aluminium.

Dans le même appareil que précédemment on met 14 gr d'octaline dissous dans 50 cc de cyclohexane et 8 gr de chlorure d'acétyle, et place le tout dans un mélange réfrigérant glace et sel à — 15°; 27 gr de chlorure d'aluminium sont ajoutés par petites portions en maintenant une forte agitation mécanique. Le produit est laissé ensuite dans le bain et à la fin on chauffe à 70° pendant un quart d'heure.

Par décomposition, lavage, séchage, distillation on a :

1 fraction jusqu'à 135° sous 18 mm;

1 fraction 135°-195° sous 18 mm,

que l'on redistille :

1 fraction jusqu'à 130° sous 10 mm;

1 fraction 130°-145° sous 10 mm (3 gr),

le rendement est moins bon que dans l'opération précédente.

Condensation de l'octaline avec le chlorure de valéryle.

Dans un Erlenmeyer muni d'un tube à chlorure de calcium on met 10 gr d'octaline, 100 cc de sulfure de carbone et 9 gr de chlorure de valéryle, puis on ajoute par petites portions 15 gr de chlorure d'aluminium en maintenant dans un mélange glace et sel.

Après décomposition et chauffage avec 45 gr de diméthylaniline pendant 4 heures à 180° on opère le traitement habituel et rectifie :

1 fraction jusqu'à 145° sous 12 mm (produit n'ayant pas réagi) ;
1 fraction 145°-195° sous 12 mm.

On refractionne et recueille :

1 fraction 140°-160° sous 12 mm (produit jaune or) : 6 gr.

Cette fraction ne donne pas de semi-carbazone.

Condensation de l'octaline avec le chlorure de l'éther monométhylique de l'acide succinique.

Dans un Erlenmeyer muni d'un tube à chlorure de calcium et d'une ampoule à brome, on met 8 gr 5 d'octaline dans 20 cc de sulfure de carbone. Puis on ajoute un mélange de 10 gr de chlorure et de 3 gr de chlorure stannique, en maintenant dans un bain glace et sel à — 19°. La température du bain monte pendant 3 heures. On décompose, traite par 30 gr de diméthylaniline, puis procède au lavage, séchage et distillation :

1 fraction jusqu'à 108° sous 15 mm (on récupère de l'octaline) ;
1 fraction 190°-200° (environ 1 cc).

Le produit ne donne pas de semi-carbazone.

Détermination de la structure de l'acétyl-2-cis β octaline.

Réduction de Clemmensen de l'acétyl-2-cis β octaline :

5 gr de cétone sont chauffés à reflux pendant 40 heures avec 10 cc de toluène, 20 gr de zinc amalgamé, 50 cc d'acide chlorhydrique concentrée et 10 cc d'eau.

Après décantation de la couche toluénique et lavage, on rectifie, 2 gr 5 de produit passant à 82° sous 15 mm.

La réduction par l'hydrogène en solution alcoolique et en présence de platine d'Adams, dure 3 heures. Après avoir chassé l'alcool on traite le produit brut par 1 gr 8 de soufre au bain métallique à 230°, pendant 20 heures, puis on distille sur poudre de zinc et recueille un produit entre 130° et 140° sous 20 mm, donnant un picrate qui fond à 73°.

Ce qui prouve bien que le radical acétyl s'est fixé en 2. Quant à la position de la double liaison, comme j'ai obtenu trop peu de cétone pour l'oxyder par l'hypochlorite en acide octahydro 1-4-5-6-7-8-9-10 naphtalène carboxy-

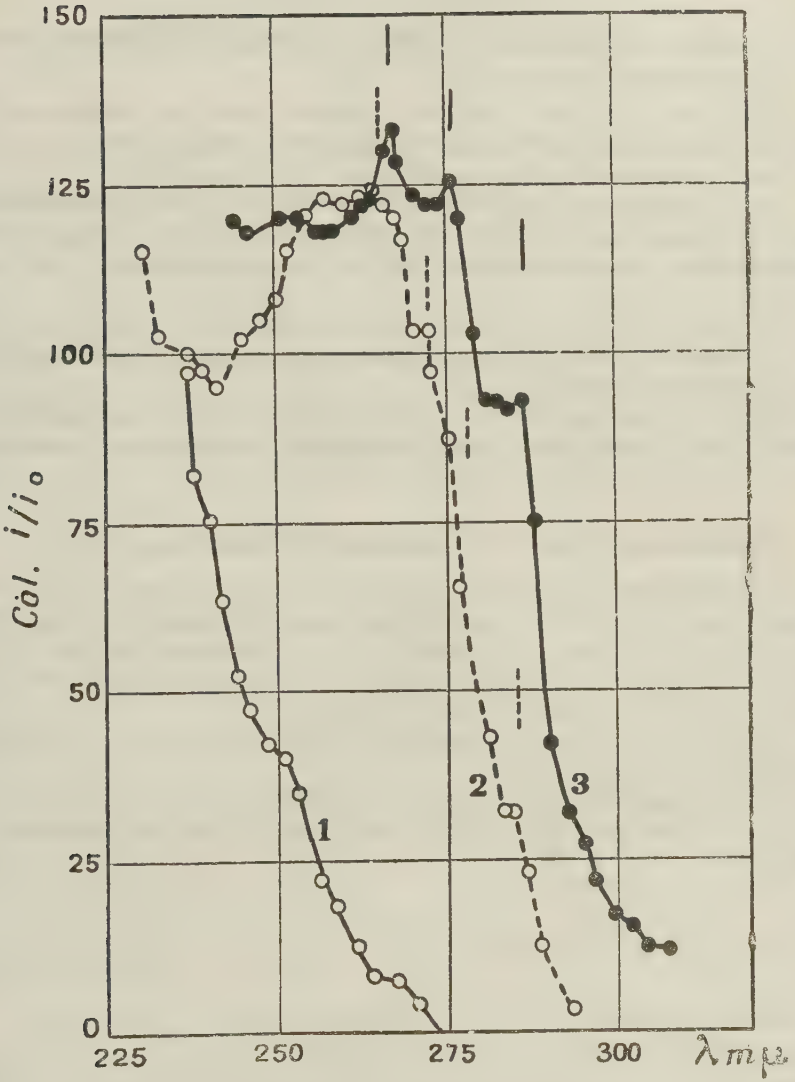


Fig. 1. — Spectres quantitatifs de la cis β octaline (courbe 2), de l'octaline de Borsche et Lange (courbe 3) et de l'octaline α (courbe 1).

lique-2, d'ailleurs inconnu, et dont la synthèse présenterait quelques difficultés, je lui attribue la position Δ^{2-3} par raison stérique; d'ailleurs la

cétone obtenue par Mousseron à partir du Δ^2-dihydronaphtalène possède elle aussi sa double liaison en 2-3.

Conclusion. — L'acétylation des β octalines cis et trans se fait avec de mauvais rendements pour donner des cétones de formule XLI et XLII dont la structure est établie par réduction et déshydrogénation.

L'acétyl-octaline de Borsche et Lange donne une semi-carbazone qui fond plus haut que celles de XLI et XLII (c'est donc probablement celle de l'α octaline), le produit obtenu étant un mélange d'octalines α et β, cis et trans.

Mais comme je n'ai pu, faute de décalol α obtenu en trop petite quantité, préparer l'octaline α (cis ou trans) correspondante, la formule de cette cétone reste à établir.

Le fait le plus important à retenir est qu'il n'y a pas eu pendant la condensation d'isomérisation sous l'influence du catalyseur, des cis en trans, et des Δ^2 en Δ^1 comme dans le cas des dialines.

c. Spectres d'absorption des octalines de Borsche, α et β.

J'ai fait mesurer au laboratoire de physique biologique de la Faculté de Strasbourg sous la direction de M^lle^ Gex, que je remercie pour sa grande obligeance, les spectres quantitatifs de la cis β-octaline (courbe 2), de l'octaline de Borsche et Lange (courbe 3) et de l'octaline α provenant de la déshydratation du décalol α (F = 75°) (courbe 1).

Les deux premiers corps présentent plusieurs bandes étroites alors que la troisième n'en possède pas.

La courbe spectrale diffère aussi beaucoup de celle des deux premières.

Cela peut être dû à la formation d'octaline Δ^{9-10} pendant la déshydratation.

TROISIÈME PARTIE.

ESSAIS DE PRÉPARATION DE QUELQUES ALCOYLS NAPHTOLS.

1° *Transformation du β-naphtol en tertiobutyl-β-naphtol.*

Premier essai (*méthode à l'acide phosphorique*).

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, d'une ampoule à brome et d'un agitateur mécanique, on met 96 gr de β-naphtol, puis on ajoute par l'ampoule à brome, en filet, un mélange froid de 267 gr d'acide phosphorique ($d = 1,7$) et 50 gr d'alcool tertiobutylique (le mélange doit se faire en évitant que la température monte au-dessus de 10°).

On chauffe ensuite au bain-marie vers 80° pendant 8 à 10 heures en agitant bien (le produit s'est aggloméré en boules qu'il a fallu plusieurs fois écraser). Après refroidissement on ajoute un peu d'eau et extrait à l'éther, puis lave à l'eau (2 fois), sèche sur chlorure de calcium, évapore l'éther et rectifie :

1 fraction 165°-170° sous 18 mm.

Produit cristallisé qui possède un point de fusion de 111° au bain d'acide sulfurique, après recristallisation dans l'alcool.

Méthylation. — 20 gr de produit dissous dans 40 cc de soude à 10 % sont mis dans un Erlenmeyer muni d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome par laquelle on ajoute goutte à goutte, en agitant bien 20 gr de sulfate neutre de méthyle. On rend ensuite alcalin à la soude; rajoute 8 gr de sulfate de méthyle et chauffe environ 2 heures à reflux sur plaque électrique. Après refroidissement on reprend par du chloroforme, lave avec 200 cc de soude à 5 %, puis à l'eau, sèche sur chlorure de calcium et distille :

1 fraction 152°-154° sous 15 mm (17 gr),
solide qui, recristallisée dans l'alcool, a un point de fusion de 68°-69°; odeur de néroline.

Hydrogénation. — L'hydrogénation du produit non méthylé avec du nickel Raney donne une fraction passant entre 125° et 132° sous 18 mm ayant une odeur de décalol et dont le point de fusion après recristallisation dans l'éther de pétrole est 98°.

Par déshydratation à l'anhydride phosphorique on obtient l'octaline passant entre 78° et 82° sous 14 mm (7 gr 8).

Remarque. — Les points de fusion et d'ébullition semblent correspondre au β-naphtol, β-naphtol méthylé et décalol impurs; on vérifie par la méthode de fusion des mélanges que l'on n'a pas obtenu le tertiobutyl-β-naptol.

Deuxième essai.

On opère avec 48 gr de β-naphtol, 25 gr d'alcool butylique tertiaire et 150 gr d'acide phosphorique ($d = 1,7$), mais on chauffe pendant 4 heures à 75°-80° et 3 heures à 90°-95° en maintenant une agitation énergique.

Après traitement et lavage de la solution chloroformique par 150 cc de soude 20 %, on distille :

1 fraction 170°-180° sous 15 mm (β-naphtol impur) ;
1 fraction 185°-195° sous 15 mm solide.

Recristallisé dans l'alcool, on obtient un point de fusion : F = 110° ; plaques brillantes blanches.

Le point de fusion et le point d'ébullition correspondent à ceux donnés au 6-terbutyl-β-naphtol dans la littérature.

Troisième essai (méthode au chlorure d'aluminium).

On mélange, dans un Erlenmeyer muni d'un tube à chlorure de calcium, 80 gr de β-naphtol, 42 gr d'alcool butylique tertiaire et 200 cc d'éther de pétrole. On ajoute en agitant vigoureusement, par petites portions 80 gr de chlorure d'aluminium puis on chauffe au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement gazeux. Le produit gris-blanc devient brun-rouge. On décompose comme d'habitude (difficile) et distille :

1 fraction liquide (10 cc) avec un peu de solide passant jusqu'à 168° sous 18 mm ;
1 fraction 168°-173° sous 18 mm (45 gr) (naphtol impur) ;
1 fraction 185°-205° sous 18 mm (20 gr).

On recristallise la troisième fraction dans l'éther de pétrole : F = 111°.

Quatrième essai (méthode au chlorure de zinc).

Dans le même appareil que dans la méthode à l'acide phosphorique on mélange 37 gr d'alcool butylique tertiaire, 72 gr de β-naphtol et 100 gr de chlorure de zinc anhydre pulvérisé, puis on chauffe pendant 3 heures au bain-marie bouillant, puis 4 heures au bain d'huile vers 110°-130°, tout en maintenant une forte agitation.

La décomposition par l'eau et l'acide chlorhydrique, après avoir repris par le chloroforme, est suivie d'un lavage à la soude 20 % puis à l'eau, puis séchage et distillation :

1 fraction 180°-195° sous 15 mm (solide blanc-jaune).

Une partie solide est apparue lors du traitement à la soude, on l'a filtrée puis traitée par l'acide chlorhydrique à 50 % car on pense avoir le sel de sodium du tertiobutyl-β-naphtol qui se formerait et serait insoluble dans l'eau (différence avec le dérivé de l'α-naphtol). Après extraction au chloroforme, on lave, sèche et rectifie :

1 fraction 180°-195° sous 15 mm.

Les deux opérations donnent 22 gr de produit qui, recristallisé dans l'éther de pétrole, a un point de fusion de 110° au bain d'acide sulfurique.

Méthylation. — En opérant comme il a été dit précédemment, on obtient :

1 fraction 145°-170° sous 13 mm (solide blanc, produit sale) ;
1 fraction 170°-180° sous 13 mm (point fixe : 175°).

Recristallisés dans l'alcool, les cristaux de la seconde fraction donnent des aiguilles fondant à 68°-69° au bain d'acide sulfurique.

La première fraction recristallisée fond à 71°, c'est la néroline.

2° *Préparation du tertiobutyl-α-naphtol*

Premier essai (*méthode à l'acide phosphorique*).

On suit le même mode opératoire que pour le β-naphtol. Les proportions sont : 96 gr d'α-naphtol, 297 gr d'acide phosphorique (D = 1,7) et 50 gr d'alcool butylique tertiaire.

La distillation donne :

1 fraction 165°-180° sous 18 mm (α-naphtol impur) ;
1 fraction 180°-195° sous 18 mm ;
1 fraction résineuse reste au fond du ballon.

Les deux premières fractions redistillées donnent :

1 fraction 157°-167° sous 15 mm ;
1 fraction 172°-178° sous 15 mm (*a*) ;
1 fraction résineuse au fond.

Après recristallisation de la fraction (*a*) dans l'éther de pétrole (qui est difficile) le point de fusion est F = 90°. Cristaux très blancs, brillants.

Méthylation. — Analogue au β-naphthol tertiobutylé, on redistille :

1 fraction 150°-154° sous 15 mm, liquide jaune orange qui ne cristallise pas même après plusieurs mois.

Deuxième essai.

On opère de la façon précédente, mais en lavant à la soude pour éliminer le naphtol n'ayant pas réagi.

On recueille un produit cristallisé entre 176° et 180° sous 14 mm (point fixe : 176°-177°), il reste une assez grande quantité de résines au fond du ballon.

On traite le produit venant de l'opération précédente par la soude et recueille la même fraction.

Au total on a 97 gr d'un produit brun-rouge à demi cristallisé qu'on redistille :

1 fraction 172°-178° sous 13 mm.

La cristallisation est très difficile dans tous les solvants. En employant l'éther de pétrole on arrive à des cristaux blancs-jaunes fondant à 50° au bain d'acide sulfurique.

Le point de fusion des cristaux diffère de celui obtenu précédemment car ils sont souillés de résines que je n'ai pu éliminer malgré de nombreuses cristallisations.

Méthylation. — Par la méthode habituelle, on arrive à distiller une fraction passant entre 170° et 175° sous 19/20 mm (point fixe vers 174°) qui est un liquide jaune-orange.

Troisième essai (méthode au chlorure de zinc).

En suivant le même mode opératoire que pour le β-naphtol à partir de 48 gr d'α-naphtol, 26 gr d'alcool butylique et 67 gr de chlorure de zinc anhydre, on n'arrive à aucun résultat.

3° *Cyclohexyl-α-naphtol* (*méthode au chlorure de zinc*) (30).

Même appareil que pour la condensation avec l'alcool butylique tertiaire. On part de 43 gr de cyclohexanol (1 mol), 65 gr d'α-naphtol (1 mol) et 90 gr de chlorure de zinc (1 mol 5) ; le tout est porté au bain d'huile vers 150° pendant cinq heures et demie, puis une demi-heure à 170°, en maintenant une agitation mécanique vigoureuse. Après refroidissement, on décompose comme d'ordinaire puis distille :

1 fraction jusqu'à 215° sous 13/14 mm (sans point fixe) (cristallisée : 23 gr) ;

1 fraction 215°-250° (points fixes à 218° et 225°) (très visqueuse, jaune orangé).

En traitant à chaud par l'éther de pétrole et en laissant refroidir, il apparaît un précipité que l'on essore : F = 115°.

Après plusieurs cristallisations on obtient des cristaux fondant à 135° au bain d'acide sulfurique (environ 6 à 7 gr).

C'est le cyclohexyl-4-naphtol-1 dont la littérature donne un point de fusion de 142°.

Des eaux-mères on ne retire que des traces du 2-cyclohexyl-α-naphtol fondant à 99°.

Méthylation. — Par la méthode habituelle, on arrive à des cristaux gris un peu jaune, en plaques, fondant, après plusieurs recristallisations dans l'alcool, à 67°-68° au bain d'acide sulfurique.

Remarque. — L'opération recommencée plusieurs fois donne toujours une très faible quantité de produit cristallisé, à côté de fortes quantités de produits bruns-rouges très visqueux qui ne cristallisent pas.

4° *Préparation du cyclopentyl-α-naphtol.*

Dans le même appareil que précédemment on part de 48 gr d'α-naphtol, 30 gr. de cyclopentanol et 67 gr de chlorure de zinc anhydre pulvérisé. Le bain d'huile est porté lentement à 130°-150° pendant cinq heures et

demie environ, puis à peu près une demi-heure à 170°. Après refroidissement et traitement, on recueille :

1 fraction inférieure à 190° sous 12 mm (solide blanc-jaune, naphtol impur) ;

1 fraction 195°-235° sous 12 mm (liquide brun orangé).

Le produit est repris par l'éther de pétrole, mais rien ne cristallise, même après plusieurs mois.

5° *Cyclohexyl-β-naphtol* (*méthode au chlorure de zinc*).

Même appareil et même mode opératoire que pour l'α-naphtol. Les produits de départ sont :

50 gr de cyclohexanol, 85 gr de β-naphtol et 90 gr de chlorure de zinc anhydre. La distillation donne :

1 fraction jusqu'à 215° sous 75 mm (21 gr) (cristallisée : le naphtol impur) ;

1 fraction 215°-250° sous 15 mm (66 gr) (liquide très visqueux, jaune orangé).

On dissout le produit dans l'éther de pétrole (100 cc).

Après 24 heures des cristaux apparaissent. Après plusieurs jours de repos on essore.

Après plusieurs cristallisations soit dans l'alcool, soit dans l'éther de pétrole, on obtient des cristaux en aiguilles légèrement roses fondant à 156° au bain d'acide sulfurique.

C'est le 6-cyclohexyl-β-naphtol (point de fusion 156°-157° dans la littérature). Des eaux-mères on récupère le même produit et non le 1-cyclohexyl-β-naphtol comme il est indiqué dans la publication.

Méthylation. — Suivant le mode opératoire habituel, on arrive à des cristaux en plaques blanches brillantes fondant après plusieurs cristallisations dans l'alcool à 92°-93° au bain d'acide sulfurique.

6° *Préparation de l'isopropyl-α-naphtol*

Méthode au chlorure de zinc.

100 gr de naphtol avec 42 gr d'alcool isopropylique et 140 gr de chlorure de zinc anhydre sont mis dans le même appareil que pour obtenir le tertiobutyl-α-naphtol.

On porte, en agitant bien, 4 heures au bain-marie bouillant, puis 3 heures au bain d'huile à 110°-120°. Après traitement habituel on n'obtient que des naphtols impurs et des liquides bruns-rouges qui ne cristallisent pas ; il reste dans le ballon de grandes quantités de résine.

La même opération recommencée en portant successivement à 150° et 170° pendant plusieurs heures, ne donne aucun résultat.

Méthode à l'acide phosphorique.

Ici, encore on n'a pas obtenu de produit cristallisé, mais des liquides très visqueux et des résines.

7° *Préparation de l'isobutyl-α-naphtol* (*méthode au chlorure de zinc*).

Aucun résultat appréciable n'a été constaté. Il en est de même pour la méthode à l'acide phosphorique.

8° *Préparation de l'isopropyl-β-naphtol* (*méthode au chlorure de zinc*).

Toujours dans le même appareil, on introduit 50 gr de β-naphtol avec 21 gr d'alcool isopropylique et 70 gr de chlorure de zinc anhydre bien pulvérisé. Le tout est porté en agitant vigoureusement pendant 4 heures environ entre 110° et 150° et 4 heures vers 150°-175°. On traite de la manière ordinaire, sans oublier le lavage à la soude 10 % et rectifie :

1 fraction 200°-215° sous 15 mm (environ 5 à 6 cc) ;
1 fraction de résine noire.

L'opération recommencée, mais en maintenant cinq heures et demie à 150° et une demi-heure à 170°, donne :

1 fraction 190°-215° sous 30 mm.

Par rectification de ces deux fractions on obtient :

1 fraction 170°-180° sous 13 mm (18 gr), solide blanc jaunâtre;
1 fraction 180°-190° sous 13 mm (23 gr), liquide très visqueux.

On recristallise le solide dans l'alcool puis dans l'éther de pétrole. On est conduit à des aiguilles roses brillantes fondant à 116°-117° au bain d'acide sulfurique.

Méthylation. — On opère sur 10 gr de produit suivant le mode opératoire habituel, et rectifie :

1 fraction 160°-170° sous 20 mm;
1 fraction 175°-185° sous 20 mm;
1 fraction résineuse très faible.

On rectifie de nouveau et recueille :

1 fraction jusqu'à 160° sous 13 mm (solide blanc qui, recristallisé dans l'alcool, fond à 70° : néroline) ;
1 fraction 160°-170° sous 13 mm (mi-liquide, mi-solide).

Puis redistille et recueille :

1 fraction 152°-160° sous 13 mm (solide),

qui, recristallisée dans l'alcool, donne de fines plaques blanches fondant à 64°-65° au bain d'acide sulfurique. Il reste une fraction passant entre 170°-180° sous 13 mm constituée par un liquide jaune orangé, très visqueux dans lequel rien ne cristallise.

9° *Étude des alcoyls-α-méthoxy-naphtalènes.*

A. Méthylation de l'α-naphtol.

Suivant le mode opératoire habituel on méthyle successivement deux fois 72 gr et une fois 48 gr d'α-naphtol.

On recueille :

1 fraction jusqu'à 136° sous 15 mm (quelque cm^3 de produit mêlé d'eau) ;
1 fraction 138°-140° sous 15 mm (152 gr), liquide légèrement jaune ;
1 fraction résineuse reste dans le ballon (2 à 3 gr).

B. **Condensation avec le cyclohexène :** *cyclohexyl-4-méthoxy-1-naphtalène (XXIII).*

40 gr de méthoxy-α-naphtalène sont mis dans un Erlenmeyer muni d'un tube à chlorure de calcium avec 20 gr de cyclohexène. On ajoute par faible portion du chlorure d'aluminium en agitant bien après chaque addition jusqu'à échauffement vers 50° à 60°. On refroidit dans un bain glacé à la température ambiante, puis ajoute de nouveau un peu de chlorure d'aluminium. Il n'y a plus d'échauffement. On arrête l'addition et laisse 2 à 3 heures à température ambiante en agitant de temps en temps.

La décomposition par l'acide chlorhydrique et l'eau du produit brun obtenu est facile. On extrait au chloroforme trois fois, lave à l'eau les extraits, sèche sur sulfate de soude anhydre, évapore le chloroforme et rectifie :

1 fraction jusqu'à 190° sous 15 mm (en grande partie le dérivé méthylé jaune pâle) ;
1 fraction 190°-235° sous 15 mm (palier vers 213°) liquide jaune pâle visqueux ;
1 fraction résineuse (environ 1 à 2 cc),

puis redistille les deux premières fractions et recueille :

1 fraction jusqu'à 190° sous 15 mm ;
1 fraction 190°-220° sous 15 mm (palier vers 208°) ;
1 fraction visqueuse jaune (1 à 2 cc).

On redistille la seconde fraction et obtient :

1 fraction jusqu'à 205° sous 15 mm (rajoutée à la première : 22 gr) ;
1 fraction 205°-210° sous 15 mm (12 gr) liquide jaune paille visqueux ;
1 fraction $>$ 210° qui reste dans le ballon.

On amorce les deux premières fractions par un cristal de cyclohexyl-α-naphtol méthylé. Elles cristallisent peu à peu, la seconde cristallisant plus complètement que la première

On essore les deux parties séparément et recueille des cristaux facilement recristallisables dans l'éther de pétrole en donnant des plaques blanches transparentes fondant à 68°-69° au bain d'acide sulfurique pour les deux produits : c'est le cyclohexyl-4-méthoxy-1-naphtalène.

Analyse :

Trouvé C : 84,45		Calculé pour $C^{17}H^{20}O$ C : 85,0	
H : 8,50			H : 8,33

On recommence l'opération avec 22 gr de produit récupéré et 8 gr d'α-naphtol méthylé, afin d'avoir une plus grande quantité de cristaux, le rendement de la réaction n'étant pas supérieur à 10 % environ.

C. **Condensation avec le cyclopentène.**

Mode opératoire analogue à celui du cyclohexène, en partant de 40 gr d'α-naphtol méthylé et 17,5 gr de cyclopentène. On rectifie :

1 fraction jusqu'à 170° sous 15 mm (22 gr) ;
1 fraction 170°-220° sous 15 mm liquide jaune pâle (points fixes : 203°-205°) ;
1 fraction 220°-250° sous 15 mm, liquide jaune foncé visqueux ;
1 faible fraction résineuse.

On refractionne les deux dernières fractions et recueille :

1 fraction jusqu'à 200° sous 15 mm (1 gr) ;
1 fraction 200°-205° sous 15 mm, liquide jaune pâle ;
1 fraction 205°-230° sous 15 mm, liquide jaune foncé ;
1 fraction 230° sous 15 mm (environ 5 cc).

D. **Condensation avec le chlorure de butyle tertiaire.**

Tertiobutyl-4-méthoxy-1-naphtalène (XXII).

30 grs d'α-naphtol méthylé sont dissous dans 50 cc de sulfure de carbone, avec 18 grs de chlorure et le tout est mis dans un Erlenmeyer muni d'un tube à chlorure de calcium. On ajoute par petites portions, en agitant bien, du chlorure d'aluminium jusqu'à apparition du dégagement d'acide chlorhydrique. On laisse à température ambiante pendant 20 heures environ en agitant de temps en temps puis décompose par l'eau et l'acide chlorhydrique (facile) extrait trois fois au sulfure de carbone, lave à l'eau, sèche sur sulfate de soude anhydre, évapore le sulfure de carbone et rectifie.

1 fraction jusqu'à 155° sous 15 mm (16 grs) liquide jaune pâle ;
1 fraction 155°185° sous 15 mm (palier à 175°),

le lendemain à demi cristallisée, en un solide blanc et un liquide jaune pâle.

1 fraction 190°-200° sous 15 mm (solide un peu jaune),

on redistille les deux dernières fractions et recueille :

1 fraction jusqu'à 170° sous 15 mm (ajoutée aux 16 grs ce qui donne. 20 grs) ;
1 fraction 170°-180° sous 15 mm (liquide jaune pâle qui cristallise peu à peu) ;
1 fraction 185°-195° sous 15 mm (cristaux blancs).

On recristallise dans l'éther de pétrole et l'on obtient des plaques très blanches, transparentes, fondant à 102°-103° au bain d'acide sulfurique. C'est le tertiobutyl-4-méthoxy-1-naphtalène.

Analyse : trouvé C : 84,0 ; H : 7,5. Calculé pour $C^{15}H^{18}O$; C : 84,1 ; H 8,41.

La deuxième fraction, essorée, donne des cristaux fondant à la même température après recristallisation.

Les 20 grs de produit récupéré sont remis en réaction et l'on obtient des cristaux analogues aux précédents.

Dans ces opérations, il n'y a formation que de faibles quantités de résines.

E. Condensation avec le bromure d'isopropyle.

On part de 30 grs d'α-naphtol-méthylé dissous dans 50 cc de sulfure de carbone et 24 grs de bromure d'isopropyle. On ajoute le chlorure d'aluminium jusqu'à dégagement d'acide bromhydrique, ce qui est assez lent. On laisse pendant 24 heures à température ambiante en agitant de temps en temps puis traite comme d'ordinaire (décomposition facile) et rectifie

1 fraction jusqu'à 155° sous 16 mm (25 grs) liquide jaune pâle;
1 fraction 160°-200° sous 16 mm (des cristaux apparaissent dans un liquide visqueux brun);
1 fraction résineuse reste dans le ballon.

La seconde fraction est essorée, puis, par recristallisation dans l'éther de pétrole (plusieurs fois), on obtient des touffes d'aiguilles fondant à 93°-94° au bain d'acide sulfurique, c'est l'isopropyl-4-méthoxy-1-naphtalène.

F. Condensation avec le bromure d'éthyle.

On n'a obtenu aucun résultat, le produit de départ étant récupéré en fin de réaction, même si on opère à chaud.

10° *Étude des alcoyls-β-méthoxy-naphtalènes.*

A. Méthylation du β-naphtol.

Le mode opératoire habituel conduit, à partir de 108 grs de β-naphtol, à 90 grs de dérivé méthylé distillant entre 141° et 143° sous 15 mm.

B. Condensation avec le cyclohexène : *cyclohexyl-6-méthoxy-2-naphtalène* (XXVIII).

40 grs de néroline dissous dans 50 cc de sulfure de carbone, sont mélangés à 20 grs de cyclohexène.

L'opération est analogue à celle du méthoxy-α-naphtalène, mais la température monte moins (40° seulement) et il faut une quantité plus grande de chlorure d'aluminium. On recueille:

1 fraction jusqu'à 190° sous 14 mm (solide blanc);
1 fraction 190°-220° sous 14 mm liquide jaune-brun visqueux.

La première fraction est retraitée et l'on recueille:

1 fraction jusqu'à 180° sous 15 mm (28 grs);
1 fraction 190°-220° sous 15 mm liquide jaune foncé.

On redistille les secondes fractions et obtient:

1 fraction 200°-210° sous 15 mm liquide jaune or;
1 fraction reste dans le ballon, liquide jaune foncé.

Analyse de la fraction 200°-210°.

Trouvé C : 84,27. Calculé pour $C^{17}H^{20}O$; C : 85,0.
Trouvé H: 8,57. Calculé H: 8,33.

C. **Condensation avec le chlorure de butyle tertiaire :** *6-tertiobutyl-2-méthoxy-naphtalène* (XXV).

30 gr de néroline sont dissous dans 50 cc de sulfure de carbone et 78 gr de chlorure. Le traitement est le même que pour l'α-naphtol-méthylé.

On rectifie et recueille :

1 fraction jusqu'à 168° sous 15 mm (solide blanc : néroline) ;

1 fraction 170°-180° sous 15 mm (30 gr) (solide blanc) (la plus grande partie passant à 172°-175°) ;

1 fraction supérieure à 180° (1 à 2 gr),

la seconde fraction recristallisée dans l'éther de pétrole donne de beaux cristaux blancs en lamelles très fines, peu transparents fondant à 74°-75° au bain d'acide sulfurique.

Analyse : trouvé C : 83,67-calculé pour $C^{15}H^{18}O$; C : 84,1 ;
trouvé H : 8,68-calculé pour $C^{15}H^{18}O$; H : 8,41.

D. **Condensation avec le bromure d'isopropyle.**

20 gr de néroline dissous dans 50 cc de sulfure de carbone et 16 gr de bromure d'isopropyle, subissent la même opération que l'α-naphtol-méthylé. La réaction semble être moins vive qu'avec l'α-naphtol-méthylé.

Après traitement on recueille :

1 fraction jusqu'à 160° sous 15 mm (néroline récupérée) ;
1 fraction 160°185° sous 15 mm (liquide jaune foncé) ;
1 fraction très noire dans le ballon (2 à 3 cc).

La redistillation de la seconde fraction donne :

1 fraction jusqu'à 160° sous 15 mm (rajoutée à la première : on a 12 gr) ;
1 fraction 160°-175° sous 15 mm (liquide jaune citron) ;
1 fraction reste dans le ballon, produit jaune foncé.

11° ***Déméthylation du cyclohexyl-α-naphtol-méthylé*** (Eb_{15} : 200-225°).

Même mode opératoire que précédemment en partant de 4 gr de produit, 30 cc d'acide acétique cristallisable et 20 cc d'acide bromhydrique. On distille :

1 fraction 220°-230° sous 15 mm qui cristallise de suite.

De fines aiguilles blanches très brillantes sont obtenues par recristallisation dans le cyclohexane ; elles fondent à 140°-142° au bain d'acide sulfurique (la littérature (30) donne 142°143°).

C'est bien le cyclohexyl-4-naphtol-1 (XXV).

Je n'ai pas préparé le cyclohexyl-6-naphtol-2 disposant de trop peu de produit.

12° ***Déméthylation du tertiobutyl-β-naphtol-méthylé*** (Eb_{15} : 170°-180°).

10 gr de produit sont mis à chauffer à reflux pendant six heures environ avec 60 cc d'acide acétique cristallisable et 40 cc d'acide bromhydrique. Après refroidissement on verse dans l'eau, il apparaît un solide que l'on extrait au benzène, puis on lave à l'eau, sèche sur sulfate de soude anhydre, enlève le benzène et rectifie :

1 fraction 200°-205° sous 25 mm qui cristallise.

Par recristallisations successives dans l'éther de pétrole on obtient des aiguilles blanches fondant à 112°-113° au bain d'acide sulfurique. C'est le tertiobutyl-6-naphtol-2 (XXVII).

13° ***Déméthylation du tertiobutyl-α-naphtol-méthylé*** (Eb_{15} : 160°-200°).

Mêmes proportions et même mode opératoire que précédemment.

On distille une fraction passant entre 195°-210° sous 14 ou 15 mm (point fixe à 205°-208°).

C'est un liquide très visqueux qui cristallise en partie au bout de quelques jours. On essore les cristaux et après recristallisation dans l'éther de pétrole on a des cristaux blancs transparents, parallélipipédiques, fondants à 143°-144°.

Une fraction, passant entre 200° et 230° sous 15 mm, cristallise immédiatement.

Par recristallisation dans l'éther de pétrole jusqu'à point de fusion constant on obtient les mêmes cristaux que précédemment fondants à 142° au bain d'acide sulfurique, c'est le tertiobutyl-4-naphtol-1 (XXIV).

14° ***Préparation de l'éthyl-4-naphtol-1 selon les réactions (XXX à XXXII).***

1° 50 gr d'éther méthylique de l'α-naphtol dissous dans 120 cc de sulfure de carbone et refroidis à — 10° avec 25 gr de chlorure d'acétyle sont additionnés de 50 gr de chlorure d'aluminium en l'espace de trente minutes, en agitant de temps en temps; puis on laisse une nuit à température ordinaire.

Le produit est décomposé ensuite par la glace, et l'acide chlorhydrique; on décante, lave la solution sulfocarbonique à l'eau, sèche et chasse le solvant. Le produit passe à 225° sous 15 mm (53 gr) : F = 72°-73° (littérature 71°-72°).

2° Réduction de Clemmensen, selon la méthode d'Elmore Martin.

50 gr de cétone dissoute dans 70 cc de toluène sont chauffés à reflux avec 100 gr de zinc amalgamé. 170 cc d'acide chlorhydrique concentré, dilué avec 50 cc d'eau, pendant 50 heures.

Après décantation de la couche toluénique, on lave à l'eau, sèche et

chasse le toluène. La rectification donne 25 gr de produit passant entre 165° et 170° sous 15 mm.

10 gr de cétone environ n'ont pas été réduits.

3° Obtention de l'éthyl-4-naphtol-1.

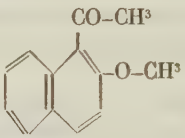
10 gr du corps précédent sont chauffés à reflux avec 100 cc d'acide acétique glacial et 50 cc d'acide bromhydrique fumant pendant 6 heures. Après avoir versé dans l'eau, on épuise au benzène, lave la couche benzénique à l'eau, sèche et chasse le benzène.

Le produit passe à 190° sous 20 mm (F = 43°).

Rendement environ 20 %.

15° *Préparation de l'éthyl-6-naphtol-2 selon les réactions (XXXIII à XXXV).*

1° La condensation de la néroline avec le chlorure d'acétyle donne en solution sulfocarbonique le dérivé 1-acétylé et en solution nitrobenzénique le dérivé 6-acétylé seulement à condition d'introduire le mélange de chlo-



rure d'acétyle et de néroline goutte à goutte dans le mélange agité et refroidi à — 10° de chlorure d'aluminium dissous dans le nitrobenzène.

Cette technique a déjà été indiquée par Haworth puis par Robinson (32).

J'ai cherché à voir ce que donnait la même réaction effectuée de la façon suivante :

Dans un ballon à trois tubulures avec un réfrigérant à reflux surmonté d'un tube de chlorure de calcium et d'un agitateur mécanique à joint de mercure, on introduit 150 cc de nitrobenzène, 40 gr de néroline et 20 gr de chlorure d'acétyle, puis en refroidissant à — 10° et en agitant, en l'espace d'une heure, 35 gr de chlorure d'aluminium finement pulvérisé.

On laisse une nuit à zéro degré, puis on décompose après avoir fait le vide dans le ballon (ce qui favorise le départ d'acide chlorhydrique et, par conséquent, l'achèvement de la réaction).

Traitement habituel.

La distillation donne un mélange de 1 et de 6-acétyl, très difficile à séparer par distillation (passant à 5° l'un de l'autre).

Par conséquent, le fait d'introduire dans un ordre donné tel ou tel réactif, peut modifier sensiblement la nature des produits de la réaction.

2° Réduction de Clemmensen.

50 gr d'acétyl-6-méthoxy-2-naphtalène (F = 105°) dissous dans le mélange de 50 cc de benzène et 50 cc d'alcool méthylique, sont chauffés à reflux avec 150 cc d'acide chlorhydrique concentré, 40 cc d'eau et 100 gr de zinc amalgamé pendant 50 heures.

Après refroidissement, on décante la couche benzénique, épuise les eaux-

mères au benzène, lave la solution benzénique 4 fois à l'eau, sèche sur sulfate de soude et chasse le benzène.

On recueille 35 gr de produit passant entre 160° et 165° sous 13 mm.

La réduction se fait mieux par cette méthode que par celle de CLEMMENSEN-MARTIN.

3° Obtention de l'éthyl-6-naphtol-2.

On déméthyle comme précédemment.

Le produit passe à 192° sous 15 mm (F = 98°).

16° *Préparation du tertiobutyldécalol.*

50 gr de tertiobutylnaphtol pur, obtenu par déméthylation de son éther méthylique, sont agités dans un autoclave avec 1,5 gr de nickel de RANEY sous une pression de 150 kg.

L'hydrogénation commence à 180°. On chauffe à 160° pendant 5 heures.

On vide la bombe, filtre le catalyseur, en lavant à l'alcool puis rectifie.

On obtient entre 90° et 110° sous 15 mm une fraction qui cristallise dans l'éther de pétrole à un point de fusion de 105°, c'est du cis-β-décalol. Le rendement est de 50 % environ. Il y a donc eu scission du radical tertiobutyl et hydrogénation du β-naphtol ainsi obtenu.

Les fractions supérieures, sous forme de liquide visqueux, n'ont pas cristallisé, même après plusieurs mois.

17° *Préparation du cyclohexyl-décalol.*

L'hydrogénation dans les mêmes conditions du 4-cyclohexyl-naphtol-1 a donné un mélange de produits passant sans point fixe entre 130° et 200° sous 15 mm.

L'hydrogénation de ce naphtol avait déjà été étudiée en opérant sous pression et en solution dans l'hexahydrotoluène. N'ayant pas de ce solvant, je n'ai pu répéter les expériences de l'auteur (30).

Ayant redistillé la fraction 180°-200° sous 15 mm je l'ai ététée; puis deshydraté, par le sulfate acide de potassium, la portion 190°-200° sous 17 mm.

On obtient un hydrocarbure Eb_{15} : 140°-150° (6 gr de décalol cyclohexylé en fournissant 3 gr et des résines). Rendement peu différent de 40 à 50 %.

Ce dérivé, soumis à l'acétylation, n'a donné que des résines. On n'a pu obtenir l'acétyl-cyclohexyl-décalol.

CONCLUSION.

Dans la première partie de mon travail, j'ai pu préparer quelques dérivés d'arylation et d'acylation (acétylation surtout) de quelques Δ^2-alcoyl-cyclopentènes. Ces préparations m'ont amené à faire les conclusions suivantes :

1° La condensation des Δ^2-alcoyls-cyclopentènes avec le benzène suivant le schéma exposé dans la partie théorique se fait jusqu'au Δ^2-*n*-hexylcyclo-

pentène, avec de mauvais rendements d'ailleurs, dus à l'extrême sensibilité de la double liaison éthylénique de ces hydrocarbures, vis-à-vis du chlorure d'aluminium, ceux-ci tendant à se polymériser en résines sous l'influence de ce catalyseur. Ce fait est certainement dû à l'élévation de température nécessaire à la condensation.

Le nombre des atomes de carbone du radical alcoylé influe considérablement sur le rendement de telles réactions, comme le montrent les chiffres suivants :

Avec le Δ^2-éthyl-cyclopenthène, 20 % ;
Avec le Δ^2-butyl-cyclopenthène, 17 % ;
Avec le Δ^2-isoamyl-cyclopentène, 10 %.

2° La condensation des Δ^2-alcoylcyclopentènes avec le chlorure d'acétyle donne jusqu'au Δ^2-décylcyclopentène des cétones de formule générale (XVII), avec des rendements décroissants au fur et à mesure que le nombre des atomes de carbone du radical alcoylé augmente. Augmentation qui provoque un affaiblissement considérable de la réactivité de la double liaison éthylénique puisqu'on récupère des quantités de plus en plus importantes d'hydrocarbures mis en réaction.

Le tableau suivant donne les rendements obtenus :

Acétylation du Δ^2-éthylcyclopentène, 36 % ;
— Δ^2-butylcyclopentène, 31 % ;
— Δ^2-isoamylcyclopentène, 31 % ;
— Δ^2-hexylcycopentène, 29 % ;
— Δ^2-heptylcyclopentène, 27 % ;
— Δ^2-isooctylcyclopentène, 25 % ;
— Δ^2-décylcyclopentène, 20 %.

3° Le point de fusion des semi-carbazones des cétones (XVII) décroît régulièrement avec le poids moléculaire croissant de ces substances, fait déjà observé par divers auteurs (22) pour d'autres séries homologues de cétones.

4° N'ayant pas obtenu suffisamment de ces cétones, je n'ai pu effectuer les condensations (XIII et XV) qui avaient été fixées comme but de mon travail (obtention de dérivés polycycliques à chaîne latérale).

En ce qui concerne l'étude des oléfines bicycliques, j'ai pu observer qu'elles étaient aussi très sensibles aux réactions de polymérisation comme dans le cas des oléfines monocycliques. De grandes quantités de résines se formant dans les réactions d'arylation et d'acylation des dialines et des octalines α et β, ainsi que lors de la préparation du Δ^1-dihydronaphtalène à partir de la dibromotétraline. Il faut surtout éviter une trop grande élévation de la température. Alors que les octahydronaphtalènes sont stables vis-à-vis de l'isomérisation, il m'a été possible de constater que, dans le cas des réactions avec les dihydronaphtalènes, le Δ^2-dihydronaphtalène s'isomérise en majeure partie, quelles que soient les conditions opératoires utilisées, en Δ^1-dihydronaphtalène, les produits d'acylation de ces deux corps donnant la même semi-carbazone.

Un autre fait intéressant est la sensibilité des α et β dialines au phénomène de déshydrogénation, sous l'influence des catalyseurs : chlorure d'alu-

minium ou chlorure stannique. Il y a formation de naphtalène, dont on retrouve la semi-carbazone du dérivé acétylé, dans le cas de l'acétylation du Δ^1 ou du Δ^2-dihydronaphtalènes.

Au cours des diverses réactions successives permettant la préparation des octalines à partir des naphtols, il est à remarquer :

1° Que le rendement en décalols par hydrogénation des naphtols varie considérablement avec la pression et la température. Les conditions opératoires donnant le meilleur résultat étant très différentes pour les dérivés α et β;

2° Que la déshydratation du β et de l'α-décalol par l'anhydride phosphorique conduit, si l'on opère sans précaution, à la Δ^{9-10} -octaline au lieu de la β et de l'α-octaline.

L'alcoylation des α et β naphtols avec les alcools donnent plus facilement les produits cherchés en utilisant comme catalyseur les chlorures, soit de zinc, soit d'aluminium, au lieu de l'acide phosphorique. La méthode au chlorure a l'inconvénient de donner plus de résines.

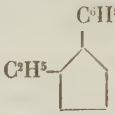
Dans le cas du β-naphtol on obtient les dérivés alcoylés en 6, et les dérivés alcoylés en 4 dans le cas de l'α-naphtol, et ceci quel que soit l'alcool de départ.

Les mêmes dérivés sont obtenus en condensant les méthoxy α et β-naphtalènes avec des chlorures d'alcoyles sous l'influence du chlorure d'aluminium puis en déméthylant les produits obtenus par l'acide bromhydrique en milieu acétique.

L'hydrogénation des dérivés précédents sous pression en présence de Ni Raney comme catalyseur ne m'a pas donné de résultats bien définis.

Au cours de la première partie de mon travail, j'ai préparé les corps suivants qui, à ma connaissance, n'avaient pas encore été préparés :

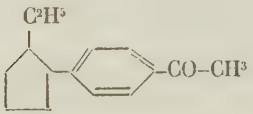
1° Éthyl-1-phényl-2-cyclopentane-$C^{13}H^{18}$-Eb_{15} : 125°-132° ;



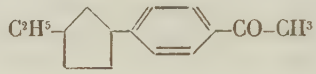
2° Éthyl-1-phényl-3-cyclopentane-$C^{13}H^{18}$-Eb_{15} : 124°-126° ;

3° Méthyl-cétones correspondantes-$C^{15}H^{20}O$-Eb_{14} : 165°-175° (1)

Eb_{17} : 170°-175° (2)



(1)



(2)

et leurs semi-carbazones-$C^{16}H^{23}ON^3$-F (1) = 190°-192°

F (2) = 200°-202° ;

4° Éthyl-2-acétyl-1-Δ^{1-5}-cyclopentène-$C^9H^{14}O$-Eb_{12} : 85°-90° (XVII) et sa semi-carbazone-$C^{10}H^{17}ON^3$-F = 190° ;

5° n-Butylcyclopentène-C^9H^{16}-Eb_{760} : 145°-147° ;

6° n-Butyl-1-phényl-2 et 3-cyclopentane-$C^{15}H^{22}$-Eb_{14} : 143°-145° ;

7° Butyl-2-acétyl - 1-Δ^{1-5} - cyclopentène - $C^{11}H^{18}O$-Eb_{13-15} : 108°-110° (XVII) et sa semi-carbazone-$C^{12}H^{21}ON^3$-F = 168°-170° ;

8° Isoamyl-2 - acétyl - 1-Δ^{1-5}-cyclopentène - $C^{12}H^{20}O$-Eb_{15} : 125°-130° (XVII) et sa semi-carbazone-$C^{13}H^{23}ON^3$-F = 184° ;

9° n-hexylcyclopentène-$C^{11}H^{20}$-Eb_{10} : 78°-81° ;

10° n-hexyl - 2-acétyl - 1-Δ^{1-5}-cyclopentène - $C^{13}H^{22}O$-Eb_{15} : 142°-145° (XVII) et sa semi-carbazone-$C^{14}H^{25}ON^3$-F = 179° ;

11° n-heptyl-cyclopentène-$C^{12}H^{22}$-Eb_{22} : 113°-116° ;

12° n-heptyl - 2-acétyl-1-Δ^{1-5}-cyclopentène - $C^{14}H^{24}O$-Eb_{45} : 152°-155° (XVII) et sa semi-carbazone-$C^{15}H^{23}ON^3$-F = 157° ;

13° Isooctylcyclopentène-$C^{13}H^{24}$-Eb_{13} : 128° ;

14° Isooctyl-2-acétyl-1-Δ^{1-5}-cyclopentène-$C^{15}H^{26}$-Eb_{14} : 148°-150° ;

15° n-décyl-2-acétyl-1-Δ^{1-5}-cyclopentène-$C^{17}H^{30}O$-Eb_{14} : 176°-180°.

Au cours de la 2e partie de mon travail, j'ai préparé les corps suivants qui, à ma connaissance, ne l'étaient pas jusqu'alors :

1° Phényl-2-tétraline-1-2-3-4-$C^{16}H^{16}$-Eb_{13} : 200°-210° ;

2° Acétyl - 2 - cis - octahydronaphtalène - 1 - 4-5-6-7-8-9-10-$C^{12}H^{18}O$-Eb_{17} : 130°-140° et sa semi-carbazone-$C^{13}H^{21}ON^3$-F = 133° ;

3° Phényl-2-décaline-$C^{16}H^{22}$-Eb_{20} : 175°-176° ;

4° Acétyl-2-transoctahydronaphtalène - 1-4-5-6-7-8-9-10-$C^{12}H^{18}O$-Eb_{18} : 138°-148° et sa semi-carbazone-$C^{13}H^{21}ON^3$-F : 205° ;

5° Acétyloctaline (octaline de Borsche)-$C^{12}H^{18}O$-Eb_{18} : 125°-145° ;
6° Dimère de la $\Delta^{9\text{-}10}$-octaline-$C^{20}H^{22}Eb_{71}$: 227°-231° ;
7° Éther méthylique du tertiobutyl-4-naphtol-1-$C^{15}H^{18}O$-F = 102°-103° ;
8° Éther méthylique du cyclohexyl-4-naphtol-1-$C^{17}H^{20}O$-F = 68°-69° ;
9° Éther méthylique tertiobutyl-6-naphtol-2-$C^{15}H^{18}O$-F = 74°-75° ;
10° Éther méthylique cyclohexyl-6-naphtol-2-$C^{17}H^{20}O$-Eb_{15} : 200°-210° ;
11° Tertiobutyl-4-naphtol-1-$C^{14}H^{16}O$-F = 142° ;
12° Éther méthylique de l'isopropyl-4-naphtol-1-$C^{14}H^{16}O$-F = 93°-94°.

BIBLIOGRAPHIE.

1° Bodroux, C. R. 1928, 186, p. 1006.
2° Darzens, C. R. 1910, 150, p. 707.
Darzens et Rost, 1910, 151, p. 578.
3° Zélinsky, Ber. 1933, t. 66, p. 969.
4° Netitzescu, *Ann.* 1934, 510, p. 269.
5° Colonge et Mostafavi, *Bull. Soc. Chim.* 1939, (5), 6, p. 355.
Colonge et Duroux, *Bull. Soc. Chim.* 1940, (5). 7, p. 461.
6° Mousseron, *Bull. Soc. Chim.* 1943, (5), 10, p. 423.
7° Mousseron et Nguyen, Ph. Duc, C. R. 1944, 218, p. 281.
8° Einhorn, *Liebigs, Ann* 1889, 243, p. 363.
9° G.A.R. Kon, *J. Chem. Soc.* 1926, p. 3071.
10° Robinson, *J. Chem. Soc.* 1935, p. 1287.
11° Von Braun, Ber. 1937, 70, p. 1750.
12° Gagniant, Jacqué et Janicaud, *Bull Soc. Chim.* 1943, (5), 10, p. 106.
13° L. Palfray, C. R. 1938, 206, p. 1976.
Leroux, C. R. 1905, 141, p. 954
14° A. Tchitchibabine, *Bull. Soc. Chim.* 1935, (5), 2, p. 497.
15° Darzens et Levy, C. R. 1932, 194, p. 181.
16° Levy, thèse, Paris 1938 (Masson).
17° Zélinsky, *J. Chim. Soc. Russe* 1934, 7, p. 753-756.
Zentralblatt 1935, 2, p. 2052.
18° Campbell et Chibis, *J. Am. Soc.* 1941, 63, p. 2721.
19° Strauss et Lemmel, Ber. 1921, 54, p. 40.
Tiffeneau et Oréchov, *Bull. Soc. Chim.* 1920, (4), 27, p. 788.
20° Borsche et Lange, *Ann.* 1923, 434, p. 225.
21° Eykmann, *Zentralblatt* 1909, 2, p. 2146.
22° Bun Hoï et P. Cagniant, *Bull. Soc. Chim.* 1945 (5), 12, p. 307.
23° Von Braun et Kirschbaum, Ber. 1921, 54, p. 602.
24° Strauss et Echard, *Ann.* 1925, 444, p. 155.
25° Strauss et Lemmel, Ber. 1921, 54, p. 28 et 39.
Bamberger et Lodster, *Ann.* 1895, 288, p. 75.
26° Darzens, C. R. 1907, 145, p. 1342.
27° G. Cauquil et G. Tsatsas, *Bull. Soc. Chim.* 1942, (5), 9, p. 763.
28° Leroux, C. R. 1904, 139, p. 674.
29° Gysin H., 1926, 9, p. 60.
30° Burchar-Alberti, *Ann.* 1926, 450, p. 304.
31° Haworth et Scheldricher, *J. Chem. Soc.* 1934, 137, p. 864.

TABLE DES MATIÈRES.

Pages.

INTRODUCTION 7

PARTIE THÉORIQUE.

1° CONDENSATION DES CYCLÈNES (Bibliographie) 8
A. Avec les hydrocarbures aromatiques 8
B. Avec les chlorures d'acides gras 9

2° ÉTUDE DES CYCLÈNES 11
A. Dérivés monocycliques 11
a. Obtention des alcoyls cyclopentènes 11
b. Condensation avec le benzène 11
c. Condensation avec le chlorure d'acétyle 12
B. Dérivés bicycliques 14
a. Préparation des dihydronaphtalènes et octahydronaphtalènes. 14
b. Arylation 15
c. Acylation 16

3° ÉTUDE DES NAPHTOLS ET ALCOYLS NAPHTOLS 18
a. Décalols 18
b. Alcoyls-naphtols 18
c. Alcoyls-décalols 20
d. Synthèses 20

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° ÉTUDE DES ALCOYLS Δ^2 CYCLOPENTÈNES 24
1. Δ^2 étylcyclopentène 25
Préparation 25
Arylation 26
Acylation 31
2. Δ^2 n butylcyclopentène 33
Préparation 33
Arylation 33
Acylation 34
3. Δ^2 isoamylcyclopentène 35
Préparation 35
Arylation 35
Acylation 36
4. Δ^2 n hexylcyclopentène 37
Préparation 37
Arylation 37
Acylation 37
5. Δ^2 n heptylcyclopentène 37
Préparation 37
Arylation 38
Acylation 38

Pages.

6. Δ^2 isooctylcylopentène 38
Préparation 38
Acylation 38
7. Δ^2 n décylcyclopentène 39
Préparation 39
Acylation 39
2° Étude de quelques oléfines bicycliques 40
1° Étude des Δ^1 et Δ^2 dihydronaphtalènes 40
A. Δ^1 dihydronaphtalène 40
a. Préparation 40
b. Arylation 42
c. Acylation 42
B. Δ^2 dihydronaphtalène 47
a. Préparation 47
b. Acétylation 47
c. Condensation 50
2. Étude de quelques octahydronaphtalènes 51
A. Préparation des décalols 51
a. β décalols 51
b. α décalols 56
B. Séparation des décalols 58
a. β décalols 58
b. α décalols 60
C. Déshydratation des β décalols 60
D. Paranitrobenzonates des β décalols 61
E. Arylation de l'octaline cis 61
F. Acylation des octalines 62
a. cis 62
b. trans 62
G. Δ 9-10 octaline 63
a. préparation 63
b. arylation 63
3. Préparation de l'octaline de Borsche et Lange 64
a. Préparation 64
b. Acylation et condensations 65
c. Spectres des octalines 68
3° Essais de préparation de quelques alcoyls naphtols 69
1. Préparation du Tertiobutyl β naphtol 69
2. — — α naphtol 71
3. — — cyclohexyl α naphtol 72
4. — — cyclopentyl α naphtol 72
5. — — cyclohexyl β naphtol 73
6. — — isopropyl α naphtol 73
7. — — isobutyl — 74
8. — — isopropyl β naphtol 74
9. Étude des alcoyls α méthoxy naphtalènes 74
a. méthylation α naphtol 74
b. condensation avec le cyclohexène 75
c. — — le cyclopentène 76
d. — — le chlorure butyletertiaire 76
e. — — bromure d'isopropyle 77
f. — — — d'éthyle 77

Pages

10. Étude des alcoyls β méthoxy-naphtalènes..... 77
a. méthylation β naphtol..... 77
b. condensation avec le cyclohexène..... 77
c. — — le chlorure butyle tertiaire..... 78
d. — — le bromure d'isopropyle..... 78
11. Déméthylation du cyclohexyl α naphtol méthylé..... 78
12. Déméthylation du tertiobutyl β naphtol méthylé..... 79
13. Déméthylation du tertiobutyl α naphtol méthylé..... 79
14. Préparation de l'éthyl 4 naphtol 1..... 79
15. Préparation de l'éthyl 6 naphtol 2..... 80
16. Préparation du tertiobutyl décalol..... 81
17. Préparation du cyclohexyl décalol..... 81

CONCLUSION 81

BIBLIOGRAPHIE 86

Vu et approuvé :

Doyen de la Faculté des Sciences de Strasbourg,
A. DANJON.

Vu

et permis d'imprimer :

Pour le Recteur de l'Académie de Strasbourg:
Le Vice-Président du Conseil de l'Université,
A. FORSTER.

Imprimerie Nationale. — J. P. 000057.